KLEIN & DUTROW

MANUAL DE CIÊNCIA DOS MINERAIS

23ª Edição

CORNELIS KLEIN
Universidade do Novo México
Albuquerque, Novo México, EUA

BARBARA DUTROW
Universidade do Estado da Louisiana
Baton Rouge, Louisiana, EUA

MANUAL DE CIÊNCIA DOS MINERAIS

23ª Edição

Coordenação da tradução e da revisão técnica desta obra:
Rualdo Menegat
Professor Adjunto do Departamento de Paleontologia e Estratigrafia do Instituto de Geociências da UFRGS
coordenador do Curso de Geologia da UFRGS
consultor científico da *National Geographic Brasil*
Presidente do Fórum Nacional dos Cursos de Geologia
Pesquisador do CNPq

2012

Tradutores técnicos

Ana Maria Pimentel Mizusaki Professora Associada do Departamento de Paleontologia e Estratigrafia do Instituto de Geociências da UFRGS, Programa de Pós-Graduação em Geociências da UFRGS, pesquisadora do CNPq

Antonio Luciano Gandini Professor Associado do Departamento de Geologia da Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto, diretor do Museu de Ciência e Tecnologia da Escola de Minas da UFOP, coordenador do Laboratório de Inclusões Fluidas do Departamento de Geologia da Escola de Minas da UFOP

Carla Cristine Porcher Professora Adjunta do Departamento de Geologia do Instituto de Geociências da UFRGS, pesquisadora do Laboratório de Geologia Isotópica do IG/UFRGS

Márcia Elisa Boscato Gomes Professora Adjunta do Departamento de Mineralogia e Petrografia do Instituto de Geociências da UFRGS, diretora do Centro de Pesquisa em Geoquímica do IG/UFRGS

Paulo César Dávila Fernandes Professor das disciplinas de Geologia e de Recursos Minerais e Energéticos, Campus IV da Universidade do Estado da Bahia, pesquisador do GPA - Laboratório de Petrologia Aplicada à Pesquisa Mineral do IG/UFBA

Pedro Juchen Professor Associado do Departamento de Mineralogia e Petrografia do Instituto de Geociências da UFRGS, pós-doutor na área de mineralogia e petrologia pela Universidade de Stuttgart (Alemanha), coordenador do Laboratório de Gemologia do IG/UFRGS

Rualdo Menegat Professor Adjunto do Departamento de Paleontologia e Estratigrafia do Instituto de Geociências da UFRGS, coordenador do Curso de Geologia da UFRGS, consultor científico da *National Geographic Brasil*, presidente do Fórum Nacional dos Cursos de Geologia, pesquisador do CNPq

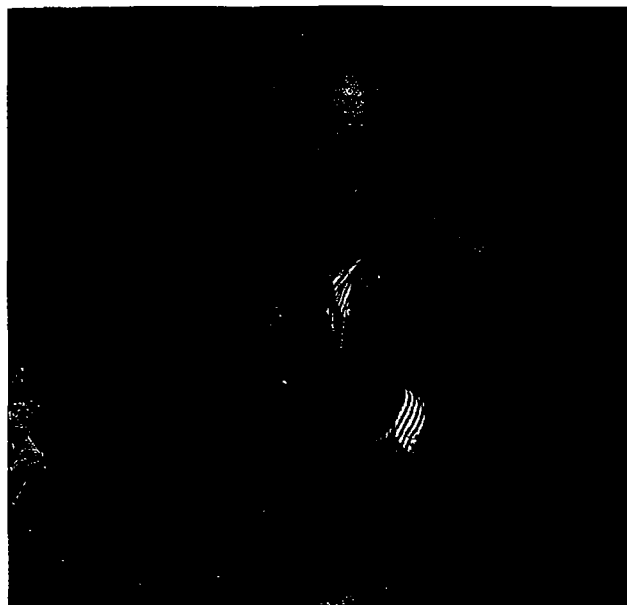
Revisores técnicos

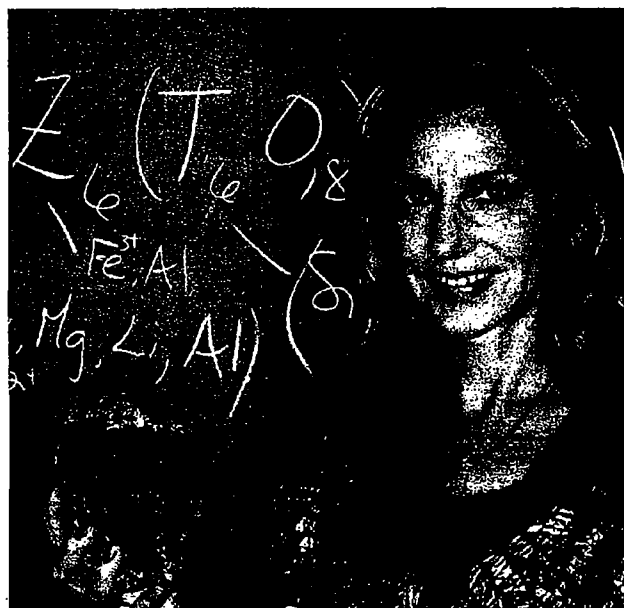
Ana Maria Pimentel Mizusaki Professora Associada do Departamento de Paleontologia e Estratigrafia do Instituto de Geociências da UFRGS, Programa de Pós-Graduação em Geociências da UFRGS, pesquisadora do CNPq

Pércio de Moraes Branco Geólogo, consultor e professor nas áreas de Mineralogia e Gemologia, autor do *Dicionário de Mineralogia e Gemologia* e de outros cinco livros, participou da equipe editorial do *Dicionário Houaiss da Língua Portuguesa* e foi presidente da Comissão Técnica de Gemas da ABNT

Rualdo Menegat Professor Adjunto do Departamento de Paleontologia e Estratigrafia do Instituto de Geociências da UFRGS, coordenador do Curso de Geologia da UFRGS, consultor científico da *National Geographic Brasil*, presidente do Fórum Nacional dos Cursos de Geologia, pesquisador do CNPq

Ruth Hinrichs Professora Associada do Departamento de Geologia do Instituto de Geociências da UFRGS, pesquisadora do Laboratório de Microanálise do Instituto de Física da UFRGS, ex-diretora do Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS, membro da Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise

Sobre os Autores

Cornelis Klein nasceu na Holanda e completou sua educação primária e secundária lá. Tornou-se bacharel (com louvor) e mestre em Geologia pela Universidade McGill, em Montreal, no Canadá, e Doutor (Ph.D.) pela Universidade de Harvard, também em Geologia. Ele foi membro da faculdade de geologia de Harvard (1965-1972), na Universidade de Indiana, Bloomington (1972-1984), e da Universidade do Novo México (1984-2002), onde hoje atua como professor pesquisador. Suas primeiras atividades de pesquisa eram relacionadas aos aspectos geoquímicos e mineralógicos dos anfibólios. Ele trabalhou como coinvestigador, juntamente com o falecido Clifford Frondel da Universidade de Harvard, dos materiais lunares trazidos pela Apollo 11 e, depois, por mais 14 missões. Posteriormente, seu esforço de pesquisa de longa duração focou a mineralogia, a geoquímica e a origem das formações ferríferas bandadas (BIFs) pré-cambrianas em todo o mundo, o que o ocupou durante muitos anos em trabalhos de campo no Canadá, na Austrália Ocidental, na África do Sul e no Brasil. Ele foi agraciado com uma bolsa de estudos pela Fundação Guggenheim (pelo seu trabalho de campo na Austrália Ocidental) em 1978; recebeu o Prêmio de Mineralogia Carnegie (do Museu de História Natural Carnegie, Pittsburg, Pennsylvania), em 1997; recebeu duas distinções pela excelência no ensino quando esteve na Universidade do Novo México, o Prêmio Burlington para melhor uso de recursos didáticos, em 1990, e o Prêmio Presidencial de Ensino, em 1995; ele também foi presidente da Sociedade de Mineralogia da América, em 2001.

Barbara Dutrow é professora de geologia na cátedra Adolphe G. Gueymard da Universidade do Estado da Louisiana, em Baton Rouge. Ela cresceu no noroeste de Nebraska, onde visitava com frequência sítios minerais próximos às montanhas Black Hills, em Dakota do Sul. Tornou-se bacharel em Ciências da Terra pela Universidade Estadual de Chadron, em Nebraska, e Mestre e Doutor (Ph.D., 1985) em Geologia pela Universidade Metodista do Sul, em Dallas, Texas. Durante o pós-graduação, ela trabalhou para o setor de Exploração da Exxon Mobil, avaliando o potencial de formações rochosas como armadilha de hidrocarbonetos. Sua pesquisa de doutorado, orientada por M. J. Holdaway, focou estudos no campo, experimentais e teóricos da estaurolita e de rochas metamórficas associadas. Ela executou um dos primeiros estudos de microssonda iônica de concentrações de elementos leves (Li, H) em minerais metamórficos, que resultaram em um novo modelo para a cristaloquímica da estaurolita. Em seguida, foi agraciada com uma bolsa de estudos da Fundação Alexander Von Humboldt (1985-1987) para continuar seus estudos experimentais de alta pressão e cristaloquímicos de minerais no laboratório do professor Werner Schreyer na Universidade do Ruhr, em Bochum, Alemanha. Como pesquisadora associada na Universidade do Arizona (1988-1990), junto com o professor Denis Norton, expandiu seu foco para incluir os efeitos de fluidos no desenvolvimento mineral. Ela assumiu funções na Universidade de Iowa (1990-1992) antes de transferir-se para a LSU (1992-presente). Agora, sua pesquisa integra modelagens de campo, teóricas e computacionais da transferência de massa e calor em rochas metamórficas para decifrar suas texturas e evolução química. Para desenvolver sua pesquisa, realiza expedições para cinturões montanhosos nos quatro continentes, e seu trabalho de campo tem sido ajudado por seu prazer por corridas de grandes distâncias e expedições de aventura multiesportivas. Na LSU, ela recebeu diversas distinções universitárias por seu trabalho no ensino e na pesquisa e tem prestado consultorias para as indústrias em temas relacionados aos minerais. Atualmente, é presidente da Sociedade de Mineralogia da América.

Obra originalmente publicada sob o título
Manual of Mineral Science, 23rd Edition
ISBN 978-0-471-72157-4

Capa: Rogério Grilho (arte sobre capa original)

Preparação de original: Ronald Saraiva de Menezes

Editora Sênior: Denise Weber Nowaczyk

Projeto e editoração: Techbooks

K64m Klein, Cornelis.
Manual de ciência dos minerais / Cornelis Klein, Barbara Dutrow ; tradução e revisão técnica: Rualdo Menegat. – 23. ed. – Porto Alegre : Bookman, 2012.
716 p. : il. ; 28 cm + 1 CD

Contém encarte sem numeração.
ISBN 978-85-7780-963-9

1. Geociências. 2. Minerais. I. Dutrow, Barbara. II. Título.

CDU 553(035)

Catalogação na publicação: Fernanda B. Handke dos Santos – CRB 10/2107

Av. Jerônimo de Ornelas, 670 – Santana
90040-340 – Porto Alegre – RS
Fone: (51) 3027-7000 Fax: (51) 3027-7070

Unidade São Paulo
Av. Embaixador Macedo Soares, 10.735 – Pavilhão 5 – Cond. Espace Center
Vila Anastácio – 05095-035 – São Paulo – SP
Fone: (11) 3665-1100 Fax: (11) 3667-1333

SAC 0800 703-3444 – www.grupoa.com.br

IMPRESSO NO BRASIL
PRINTED IN BRAZIL

Apresentação à Edição Brasileira

A Ciência dos Minerais em português

Este livro é um dos maiores clássicos da literatura geológica internacional e, pode-se dizer, de toda a ciência. Escrito originalmente por James Dana em 1848, encontra-se hoje em sua 23ª edição, tendo sido traduzido em inúmeras línguas. Essas marcas de persistência e continuidade editorial são raras no mundo científico e são reservadas somente àquelas obras cujo alcance técnico e intelectual é realmente significativo, como é o caso deste manual.

Seu conteúdo técnico-científico é tão rico e exemplar, evidenciado por alguns números: mais de 40 mil dados sobre minerais, relacionados a cerca de mil espécies descritas; cerca de 2.300 entradas de busca por meio de índice e diversas tabelas dos principais minerais e suas características determinativas, facilitam o manuseio e tornam rápido o acesso aos dados; 672 figuras, que ajudam o leitor a entender diversos aspectos descritivos e conceituais; 68 tabelas, sintetizam dados e tornam prática a visualização de informações.

O CD-ROM que acompanha o livro é uma ferramenta de estudo enriquecedora, pois coloca o leitor em contato com novas tecnologias de representação cristalográfica, geométrica e descritiva dos minerais.

A tradução de uma obra dessa natureza não é tarefa fácil, dada a amplitude técnica alcançada nos últimos decênios pela Ciência dos Minerais. Essa obra é mais do que um compêndio de mineralogia: o leitor tem em mãos uma verdadeira enciclopédia de todos os avanços conceituais e tecnológicos relacionados ao estudo dos minerais.

A equipe de tradução foi composta de professores e pesquisadores de renomadas instituições acadêmicas de nosso país, que não apenas ativeram-se a sua especialidade, mas também contribuíram para o enriquecimento do texto final. Optamos por traduzir o maior número possível de expressões técnicas que, eventualmente, são utilizadas em inglês nos nossos centros de pesquisa. Isso porque, acreditamos, o interesse pelos minerais ultrapassa a comunidade acadêmica e alcança, hoje, inúmeras esferas da sociedade. A obra foi, assim, não somente traduzida, mas também adaptada às nossas tradições científicas e acadêmicas. Inúmeras notas de tradução ajudam o leitor a entender a escolha dos termos em português e, também, a contextualizar os assuntos no cenário brasileiro.

Esperamos que as gerações futuras usufruam da tradução desta obra, pois partimos da premissa que não há excelência científica e tecnológica se não oportunizamos aos estudantes, geólogos e mineralogistas brasileiros o acesso aos melhores manuais do mercado editorial feitos em nossa própria língua. Nesse sentido, agradecemos o empenho e apoio editorial da Bookman à presente tradução.

Rualdo Menegat

Prefácio

Em 1848, a John Wiley & Sons, que publicava predominantemente literatura, iniciou uma mudança editorial e passou a operar nas áreas científica, técnica e de engenharia. Essa foi a primeira de muitas mudanças que a Wiley tem feito ao longo dos anos com o intuito de adaptar-se constantemente para poder atender às necessidades particulares de cada nova geração.

Esse também foi o ano em que a Wiley publicou um de seus mais notáveis e duradouros títulos: o livro de James D. Dana intitulado de *Manual de mineralogia, incluindo observações sobre minas, rochas, redução de minérios e a aplicação da Ciência nas artes* (*Manual of mineralogy, including observations on mines, rocks, reduction of ores, and the application of the science to the arts*). Ao longo dos anos, ele foi continuamente adaptado para dar conta das mudanças necessárias de todos aqueles que o utilizavam. Agora, nesta vigésima terceira edição, *Manual de Ciência dos Minerais* continua sendo o padrão para o ensino de mineralogia introdutória e da ciência dos minerais.

Ilustrações acrescentadas

Esta vigésima terceira edição apresenta muitas mudanças que melhoram sua marca registrada: a clareza e eficiência do texto. Muito esforço foi despendido para melhorar um grande número de ilustrações, refazendo quase todas as representações de estruturas cristalinas e atualizando o estilo do traço do desenho. O resultado é um novo visual mais nítido que inclui ilustrações de estruturas de cristais, desenhos com traço preto e muitas fotografias novas, principalmente de espécimes minerais.

A história da ilustração deste texto clássico é particularmente interessante. A primeira edição evoluiu por meio de muitas reimpressões e novas edições. As primeiras ilustrações representavam os aspectos da morfologia externa dos cristais, e muitas das que ainda aparecem no texto têm sido utilizadas desde 1912. Alguns exemplos podem ser vistos na Fig. A(a).

Em 1959, com a publicação da décima sétima edição do *Manual of Mineralogy* do Dana, feita por C. S. Hurlbut Jr., alguns conceitos básicos de cristaloquímica foram introduzidos. Eles foram ilustrados por representações desenhadas artisticamente da coordenação de poliedros e detalhes do empacotamento da SiO_4, tetraedros e várias ligações de silicatos deles derivadas [ver Fig. A(b)]. Diversas ilustrações como essas foram propositalmente mantidas nesta edição devido aos seus efeitos artísticos e valor histórico.

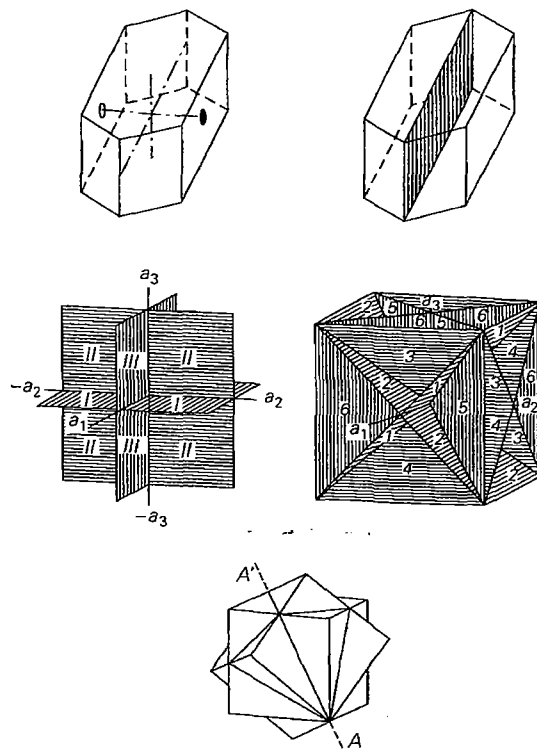



FIGURA A (a) Cristalografia morfológica (1912).

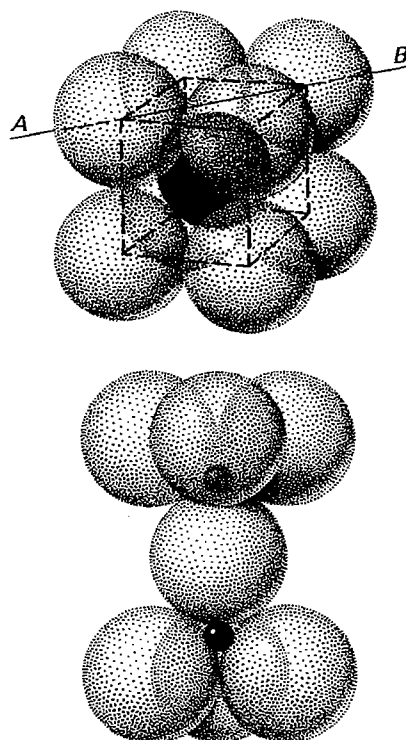



FIGURA A (b) Química do cristal (1959).

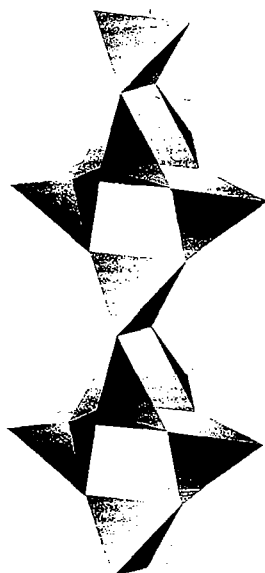



FIGURA A (c) Ligações tetraédricas nas zeólitas (1977).

FIGURA A (d) Halita (1949).

FIGURA A (e) Estrutura da perovskita (2008).

Em 1977, a décima nona edição do *Manual of Mineralogy* do Dana foi revisada por C. S. Hurlbut Jr e C. Klein. Naquela época, os autores introduziram um grande número de desenhos aerográficos de poliedros de estruturas cristalinas [todos feitos por desenhistas do departamento de desenho e ilustração da Wiley daquela época – ver Fig. A(c)]. A maioria desses desenhos ainda faz parte deste livro, mas muitos foram redesenhados utilizando técnicas computadorizadas.

Em 1983, quando C. Klein visitou Connie Hurlbut em seu escritório na Universidade de Harvard, ele encontrou dois desenhos bico de pena (artísticos) de espécimes minerais que tinham sido utilizados por Hurlbut em 1949 no livro *Minerals and how to study them*, terceira edição, de E. S. Dana e C. S. Hurlbut Jr. Os desenhos eram tão bonitos que foram incluídos como ilustrações históricas e artísticas na vigésima edição do *Manual* [um deles é mostrado na Fig. A(d)]. Ambos permanecem nesta vigésima terceira edição.

Novas ilustrações de estruturas cristalinas geradas por programas computadorizados aparentam não ser diferentes das antigas, desenhadas manualmente por métodos de aerografia. Grande parte das ilustrações de estruturas da vigésima terceira edição foi redesenhada por computador de modo a melhorar o contraste e a nitidez. Um exemplo é mostrado na Fig. A(e).

UMA ESTRUTURAÇÃO REVISADA PARA AMPLIAR O USO

Outra mudança que imediatamente evidencia-se nesta nova edição pode ser vista no Sumário. Agora ele exibe 22 capítulos, em vez dos 14 da edição anterior. Isso resulta de uma estruturação coerente de assuntos temáticos em unidades menores e de mais fácil acesso. Cada capítulo recebeu uma configuração introdutória nova e mais extensa, que oferece ao leitor uma rápida visão do que ele vai encontrar. Imediatamente antes dessas introduções, cada capítulo exibe uma nova ilustração que destaca algum aspecto do tema de que trata. Todas essas mudanças foram feitas para tornar o texto mais legível, de uso amigável e de busca facilitada. O livro continua tendo os índices de minerais e de assuntos.

A seguir, apresenta-se uma visão geral da nova estruturação:

- O Capítulo 3 da última edição foi subdividido em três novos capítulos – Capítulo 3, *Elementos de Química Cristalina*, Capítulo 4, *Aspectos das Estruturas dos Cristais* e Capítulo 5, *Composição Química dos Minerais*.
- O Capítulo 4 da edição anterior também foi subdividido em três novos capítulos – Capítulo 10, *Crescimento e Defeitos do Cristal; Germinação, Cor e Magnetismo*, Capítulo 11, *Estabilidade Mineral e Diagramas de Fase*, e Capítulo 12, *Processos Pós-cristalização em Minerais*.

- O tópico de cristalografia está coberto em quatro capítulos, em vez de dois – Capítulo 6, *Cristalografia: A Simetria Externa dos Minerais*, Capítulo 7, *Ordem Interna e Simetria nos Minerais*, Capítulo 8, *Projeções de Cristais* e Capítulo 9, *Grupos Pontuais Selecionados e Aspectos Adicionais dos Grupos Espaciais*.
- O antigo capítulo sobre técnicas analíticas está desdobrado em dois novos capítulos – Capítulo 13, *Microscopia Óptica* e Capítulo 14, *Métodos Analíticos e de Imagem na Ciência dos Minerais*.
- Os Capítulos 15 a 19 relacionados aos aspectos descritivos e a química dos minerais foram atualizados, e o Capítulo 22, *Tabela de Determinação*, também passou a incluir essas informações além daquelas que já existiam antes.
- O Capítulo 20, *Minerais Gemológicos*, foi mantido como na edição anterior. Ele confere uma transição natural da mineralogia ao fascinante mundo das gemas.
- O Capítulo *Assembleias Minerais: Introdução aos Tipos de Rochas*, que fora suprimido das edições mais antigas, está reintegrado nesta edição como Capítulo 21. Isso significa que o texto pode, agora, ser utilizado tanto por cursos de mineralogia quanto de materiais da Terra cobrindo os tipos de rocha.
- Os capítulos sobre aspectos químicos da ciência dos minerais (ou mineralogia) precedem aqueles sobre conceitos cristalográficos. Isso também ocorria nas edições anteriores porque parece que os estudantes sentem-se mais confortáveis se o curso inicia com temas da química e química dos minerais, em vez da cristalografia. A razão principal disso é o fato de que quase todos os cursos de mineralogia de nível de graduação possuem como pré-requisito cursos de química de nível técnico.

Todas essas mudanças irão facilitar a compreensão dos conceitos da mineralogia. Cada esforço feito para garantir o nível de discussão dos assuntos não foi comprometido pelas mudanças organizacionais. Muitos dos catorze primeiros capítulos são independentes e o professor pode utilizá-los de acordo com sua ordem de preferência.

Versão em CD-ROM (versão 3.0) (em inglês)

O CD-ROM, encartado no livro, supre um ponto de encontro adicional de estudo dos temas da mineralogia. Duas seções, uma sobre a Representação gráfica e outra sobre Maclas foram adicionadas nesta nova versão. O CD-ROM está subdividido em quatro módulos: I – *Química dos cristais e minerais*; II – *Cristalografia: forma externa*; III – *Cristalografia, ordem interna e estrutura*; e IV – *Mineralogia sistemática*. Os três primeiros módulos trazem muitas animações que dizem respeito aos conceitos tridimensionais (em química dos minerais e cristalografia) e que são difíceis de ser explanados ou visualizados por meio de ilustrações bidimensionais estáticas impressas no livro. Os estudantes podem rever conceitos sobre esses três módulos do CD-ROM, assim que o professor trabalhar com tais temas em sala de aula; com isso, o processo de aprendizado poderá ser enriquecido. Além disso, o CD-ROM oferece um espectro maior de estilos de aprendizado do que o próprio texto seria capaz de fazer.

O Módulo IV contém 104 páginas de textos breves sobre os minerais mais comuns. Nessas páginas encontram-se trechos de texto destacados na cor verde (elementos de hipermídia, *hiperlinks*) que acionam instantaneamente com o clique do *mouse* novas telas contendo ilustrações da estrutura do cristal, diagramas de composição e assembleia mineral, diagramas de fase e estabilidade, mecanismos de soluções sólidas, e assim por diante. Esse módulo, entretanto, é um excelente modo alternativo para revisar o entendimento de alguém sobre cristalografia, química dos minerais e paragênese de minerais formadores de rocha por meio de diversos caminhos rapidamente acionados com o clique do mouse sobre o hipertexto. Por meio desses rápidos caminhos, você pode acionar muito mais imagens e conceitos do que aqueles que foram desenvolvidos em uma sequência linear no texto.

Esta versão do CD-ROM também oferece explanações em áudio pelo autor sênior para cerca de 50 janelas, de modo a ajudar o usuário a entender a apresentação e/ou animação que está sendo exibida. Você pode acessar os assuntos do CD-ROM de duas maneiras. Com um clique sobre um dos quatro "botões" referentes aos módulos I, II, III e IV, que se encontram na lista de opções logo na primeira página de entrada, pode-se ir diretamente ao assunto respectivo, como mostrado pela primeira tela do Módulo I que segue a janela da entrada. Essas duas janelas estão impressas a cores nas primeiras páginas deste livro.

Outra maneira para acionar os tópicos do CD-ROM é por meio das janelas de índice cujos verbetes são botões que podem ser diretamente acionados com um clique do *mouse*, a partir do que são exibidas as telas de discussão do tema. Exemplos de quaro janelas de índice estão impressas nas páginas de abertura deste livro.

Ao longo do texto impresso do *Manual de Ciência dos Minerais*, aparecem ícones com o **Título do tópico** (p.e.,) cujos conceitos discutidos no texto também podem ser localizados no CD-ROM. Em muitas ocasiões, referências escritas especificam a localização do tema dentro de um dos quatro módulos do CD-ROM.

Material para o professor

No site da Editora Bookman, www.bookman.com.br, há material exclusivo para ajudar os professores na sala de aula. Estão disponíveis (em inglês) o Manual do Professor e imagens em Power Point, organizadas por capítulos. As imagens incluem:

- 162 ilustrações científicas
- 72 reproduções de fotografias coloridas dos espécimes minerais contidas nas Estampas I a VIII deste livro

- 20 fotografias coloridas novas de minerais – que aparecem em fotografias em preto e branco neste livro, mas estão a cores nas imagens para uso pelo programa Power Point
- Imagens de gemas obtidas a partir das Estampas IX a XII deste livro, bem como outras imagens de gemas individuais e agrupadas

Estas imagens, bem como todas as ilustrações e fotografias em preto e branco do livro estão disponíveis na exclusiva Área do Professor.

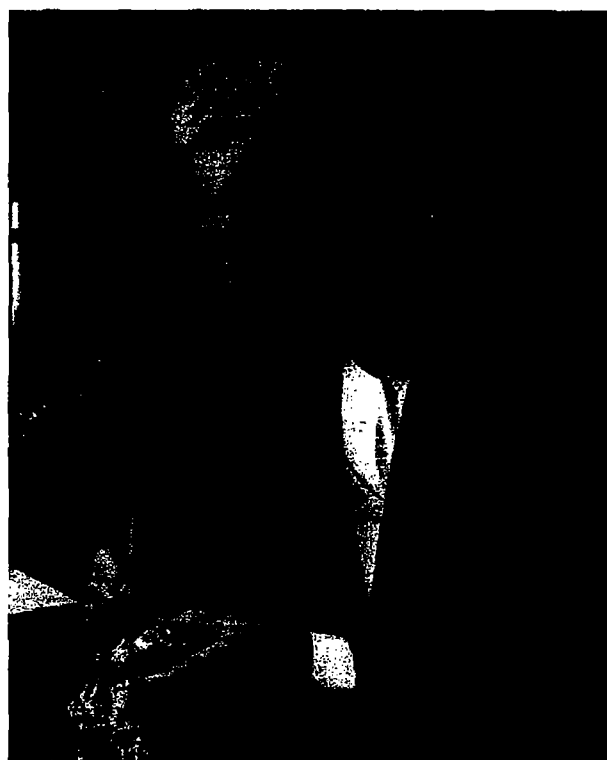
Uma educação em mineralogia

Embora esta edição tenha reorganizado, simplificado e tornado mais dinâmicos alguns conceitos, ela continua suprindo o conteúdo que seria ensinado em um curso de mineralogia básica com duração de um semestre. Podemos remeter a abrangência desse conteúdo para a seguinte pergunta: "Alguém que cursa geologia (ou ciência ambiental) seria preparado para tratar do quê?" – tanto em outros níveis acadêmicos ou como profissional no mercado de trabalho. Nossa resposta é que os estudantes que fizeram uma única cadeira de mineralogia em bacharelados ou licenciaturas estariam razoavelmente preparados se consultassem grande parte do que está contido em livros como *Reviews in mineralogy and geochemistry* (publicado pela Sociedade de Mineralogia da América) e em livros de referência como *Minerais formadores de rocha* (diversos volumes escritos por W. A. Deer, R. A. Howie e J. Zussman), no *Dana's New Mineralogy*, de R.V. Gaines, H. C. Skinner, E. E. Foord, B. Mason e A. Rosenzweig, ou nos quatro volumes da série *Handbook of mineralogy*, de J. W. Anthony, R. A. Bideaux, K. W. Bladh e M. C. Nichols. Para estarem razoavelmente preparados na consulta de qualquer um desses volumes, os alunos de pós-graduação devem ter tido uma considerável base em conceitos que dizem respeito à cristaloquímica, estrutura dos cristais, comportamento mineral e cristalografia; e eles devem ter algum fundamento de estabilidade mineral e/ou diagramas de assembleias minerais. Como parte dessa base, os estudantes de pós-graduação devem estar familiarizados com grupos de ponto e espaço e sua anotação, noções sobre dimensões e conteúdo de unidades celulares, coordenação atômica e assim por diante – ou seja, tudo o que estiver interconectado com a descrição de cada mineral contida nos títulos de referência aqui mencionados.

Dedicatória

O autor e coautor de grande parte das edições anteriores deste livro, o professor Cornelius S. Hurlbut Jr., morreu em 01 de setembro de 2005, aos 99 anos, na cidade de Lexington, Massachusetts. Connie, como era conhecido entre amigos e familiares, recebeu o título de Doutor (Ph.D.) pela Universidade de Harvard, em 1934, e lá continuou sua pesquisa e ensino até aposentar-se em 1972.

Em 1941, ele foi o autor da nova redação de toda a décima quinta edição do *Dana's Manual of Mineralogy*. As edições seguintes por eles feitas foram em 1951, 1959, e 1971. Posteriormente, ele foi o autor sênior da décima nona edição (1977), tendo C. Klein como coautor, e tornou-se coautor da vigésima (1985) e vigésima primeira edição (1993). Além disso, ele revisou duas vezes o livro *Minerals and how to study them* (1949, 1998, Wiley) e escreveu *Minerals and man* (1970, Random House), um livro majestoso sobre relatos de suas viagens para grande parte das principais minas e sítios minerais de todo o mundo, com inúmeras fotografias maravilhosas. Ele também foi o autor de duas edições de *Gemology* (1979 e 1991; Wiley); a primeira com George Switzer e a segunda edição com Robert C. Kammerling.

Tive muita sorte (C.K.) em ter-me associado a Connie como coautor de muitas das edições anteriores deste livro. Nosso esforço de cooperação foi excelente sob vários aspectos; altamente profissional e reciprocamente respeitoso. Ter feito parte dessa parceria para o desenvolvimento de diversos textos de mineralogia acrescentou muito para o meu crescimento profissional como professor, e eu estimo muito as memórias desse longo período de amizade com Connie Hurlbut. Como um tributo a Connie, eu agora reintroduzirei um poema, escrito por ele, que originalmente fez parte como epígrafe da décima nona edição do *Manual of Mineralogy*, em 1977.

Cornelius S. Hurlbut, Jr., no final dos anos 60.

Um mineral*

Um mineral é uma coisa fascinante,
Pelo menos para mim,
Em sua ordenada estrutura,
Há um mundo de misteriosa história [mistério].
Os segredos que aí estão contidos,
De intermináveis tempos passados muito antes do latim [muito antes do cansim]
E fiéis a sua grande memória
Estão sendo aprendidos por fim.
A cada ano usando novas técnicas
Ou um aparelho novo,
Tornamos nosso conhecimento mais completo,
Nossos dados mais precisos.
Mas não permitamos que ao tentar resolver
Um mistério mineral
Esqueçamos que eles são uma parte
Da história natural.
Nem em nossa busca por um detalhe [inabitual]
Quando sondamos uma ideia desconhecida,
Esquecer que cada mineral
Tem sua própria beleza desmedida.
Com o progresso da tecnologia
Cada ano vê novas máquinas alvissareiras
Que tentam copiar a natureza
Por meio de sofisticadas maneiras.
Mas embora todos esses métodos modernos
Nós não temos como competir por nenhum viés
Com o mundo da beleza ordenada
Que existe sob os nossos pés.

C.S.H.

Agradecimentos

A vigésima terceira edição beneficiou-se dos profissionais que revisaram a edição anterior (vigésima segunda) bem como aqueles que deram conta dos rascunhos iniciais dos atuais cinco primeiros capítulos. Recebemos avaliações de vários capítulos da vigésima segunda edição feitas por estudantes de dois cursos de mineralogia. Um, da Universidade de Michigan (Ann Arbor), orientado por Rodney C. Ewing e Udo Becker, e outro, orientado por Adrian Brearley, da Universidade do Novo México (Albuquerque). Os comentários dos estudantes e as avaliações gerais dos professores foram muito proveitosos, e nós somos gratos a esses três professores por suas contribuições.

Subsequentemente, no início da fase de redação desta edição, os primeiros cinco capítulos foram enviados para quatro professores de mineralogia: Lydia K. Fox, da Universidade do Pacífico, Stockton, Califórnia; Nancy J. McMillan, Universidade do Estado do Novo México, Las Cruces, Novo México; Matthew Nyman, Universidade do Novo México, Albuquerque, Novo México; e Thomas Sharp, Universidade Estado do Arizona, Tempe, Arizona. Agradecemos a esses revisores por suas valiosas colaborações relativas ao conteúdo e estilo desses capítulos.

Também agradecemos a Darrell Henry, Nancy McMillan, Denis Norton, Paul Spry, Malcolm Ross e Tom Sharp pelos comentários adicionais de partes específicas do livro.

Gostaríamos de agradecer a Carl A. Francis, curador do Museu de Mineralogia de Harvard, em Cambridge, Massachusetts, por sua generosa ajuda para fotografar cerca de 20 espécimes minerais de Harvard que foram publicadas em edições anteriores. Essas 20 fotografias antigas tinham aspecto de "fatigadas" e decidiu-se que novas imagens precisavam ser obtidas. Os espécimes em questão foram despachados de Harvard até Albuquerque e foram ali fotografados novamente por David Nufer. Carl Francis também providenciou uma seção polida transversal de um cristal de turmalina, que se tornou a imagem de capa deste livro.

Agradecemos a Ryan Flahive, editor de geologia da John Wiley and Sons, por seu contínuo apoio, orientação e compreensão; Sandra Rigby, coordenadora de ilustração, pela grande ajuda na meticulosa revisão do programa de ilustração; Kelly Tavares e Jeanine Furino, que foram editoras de produção muito eficazes; e Madelyn Lesure, diretora do projeto gráfico, pelas inúmeras sugestões do desenho gráfico, que resultaram no novo visual deste livro. Somos gratos a Marc A. Klein (filho de C.K.), da cidade de Nova York, pelo projeto gráfico de toda a capa. Ele projetou todas as capas deste livro desde 1985.

Gostaríamos ainda de agradecer a Joe Mandarino por fornecer as mais recentes informações sobre o número total de espécies minerais e sua distribuição entre os vários grupos de minerais.

Eu sou muito grato a minha esposa, Shirley Morrison, pelo seu apoio e compreensão durante as aparentemente intermináveis horas de trabalho no escritório durante a revisão deste livro.

Eu (B.D.) sou grata a Darrel Henry por seu generoso apoio, compreensão e conhecimento técnico, a Nancy McMillan, que abnegadamente nos supriu com revisões adicionais e permanente incentivo a Corine Armstrong, por sua disposição de trabalhar longas horas em muitos aspectos tri-

---

* N. de T.: A tradução procurou manter, tanto quanto possível, as rimas e a sonoridade do original: ***A mineral*** *// A mineral A mineral is a wondrous thing, // At least it is to me, // For in its ordered structure // Lies a world of mystery. // The secrets that it has withheld // For countless ages past // And clung to most tenaciously // Are being learned at last // Each year using new techniques // Or with a new device, // we make our knowledge more complete, // Our data more precise. // But let us not in trying to solve // a mineral mystery // Forget that minerals are a parte // Of natural history. // Nor in our quest for more detail // When probing an unknown, // Forget that every mineral // Has a beauty of its own. // With progress in technology // Each year sees new machines // That try to copy nature // By sophisticated means. // But for all these modern methods // We cannot yet compete // With the world of ordered beauty // That lies beneath our feet. //* C.S.H.

viais da preparação do livro. Meus agradecimentos aos diversos colegas e estudantes que, ao longo dos anos, ajudaram a refinar minhas aulas, providenciando recursos e dando suporte a esse esforço; especialmente Mike Holdaway, Susan Anderson, Kim Gunderson, Hallie Latham Graves e Jennifer Whittington. Adicional reconhecimento é estendido ao Departamento de Geologia e Geofísica da LSU e aos meus colegas de pesquisa por tolerarem meus descuidos enquanto procurava por inspiração.

Mais importante, eu agradeço à minha mãe, Winifred Dutrow, pela bondade e compreensão quando, como acompanhante, não pude mais atendê-la durante os meses de redação do livro.

Cornelis Klein
Albuquerque, Novo México

Barbara Dutrow
Baton Rouge, Lousiana

Sumário

LISTA DE ALGUMAS TABELAS E ILUSTRAÇÕES IMPORTANTES

MANUAL DE
CIÊNCIA DOS MINERAIS

CAPÍTULO

1

Introdução

Turmalina prismática, bem formada, $Na(Fe,Li,Al)_3Al_6(BO_3)_3Si_6O_{18}(OH)_3(F,O)$, coberta com placas brancas de albita, $NaAlSi_3O_8$, e um cristal de fluorita, CaF_2 (embaixo, à direita). As faces estriadas da turmalina são causadas por inúmeras faces prismáticas levemente deslocadas. A mudança de cor em direção ao topo dos cristais de turmalina sugere uma mudança na composição química. O espécime possui 10,6 cm de altura. De: Stak Nala, N.A., Paquistão (Fotografia: cortesia de Jeff Scovil, coleção de © Jeff Escovil)

"Os minerais são a substância básica da Terra, e seu estudo sempre permanecerá no coração das Ciências da Terra." Frank C. Hawthorne*, 1993

Os minerais e seus derivados químicos estão em todos os lugares. Caminhamos sobre eles (ao longo de praias arenosas ou cadeias de montanhas), os vestimos (como joias), lavamos nossas roupas com eles (como tensoativos em detergentes) e os utilizamos quando escovamos nossos dentes (como abrasivos no creme dental). Eles trazem eletricidade para nossas moradias e fornecem os materiais de construção de nossas casas e escolas. Sem os minerais, não teríamos uma Terra sólida onde pudéssemos viver e não haveria nosso atual sistema econômico.

Por que esses materiais fazem parte de nossas vidas de forma tão intensa, não como estudantes de geologia, mas como cidadãos da Terra? Nesta obra, você descobrirá o que são os minerais, como se formam, como são descritos e definidos, como são utilizados na vida cotidiana, como se relacionam com outras áreas de estudo nas artes e nas ciências, e como ler as evidências que eles guardam sobre a Terra e sobre os processos planetários. Você aprenderá sobre os minerais que tornam absorvente a areia sanitária para os gatos, resistentes as fitas adesivas e rápidos os microprocessadores.

* N. de R. T.: Mineralogista e professor da Universidade de Manitoba, Canadá, que estabeleceu um novo campo de pesquisa ao relacionar o arranjo dos átomos da estrutura cristalina de mineral com sua ocorrência na Terra, razão pela qual recebeu a Medalha Hawley da Associação Mineralógica do Canadá.

O que é um mineral?

A palavra *mineral* é definida como segue.

> Um mineral é um sólido de ocorrência natural com um arranjo atômico altamente ordenado e uma composição química homogênea e definida (mas não necessariamente fixa). Minerais são frequentemente formados por processos inorgânicos.

A **ciência dos minerais**, também chamada de **mineralogia**, é o estudo desses materiais. Essa definição é restritiva e diferencia o uso da palavra *mineral* na geologia e em outras ciências do uso (e abuso) da palavra *mineral* em outros campos. Por exemplo, nutricionistas podem utilizar o termo *mineral* quando, de fato, querem dizer "elemento" ou "composto químico". Nossos corpos precisam de cálcio, ferro e potássio, que são compostos químicos essenciais à vida. Como tal, eles comumente ocorrem na forma de aditivos em suplementos nutricionais, cereais matinais, bebidas para prática de esporte e cápsulas multivitamínicas, sendo erroneamente referidos como *minerais*. Eles são elementos e/ou químicos compostos, e não minerais.

Uma análise da definição acima ajudará a dar clareza ao próprio significado da palavra **mineral**.

- **De ocorrência natural** indica que um mineral deve ter sido formado por processos naturais. Essa especificação serve para diferenciá-los daqueles minerais feitos em laboratório. Laboratórios industriais e de pesquisa rotineiramente produzem equivalentes sintéticos de muitos materiais que ocorrem naturalmente, incluindo pedras preciosas, tais como esmeraldas, rubis e diamantes. Se os minerais sintetizados em laboratório também têm similares de ocorrência natural, eles são referidos pelos seus nomes mineralógicos e qualificados pelo termo *sintético* (p.ex., esmeralda sintética). Como alguém pode referir-se ao $CaCO_3$ (calcita) que às vezes se forma nos dutos de abastecimento de água urbana? O material é precipitado da água natural por processos naturais, porém em um sistema construído pelos humanos. A maioria dos mineralogistas refere-se a ele pelo nome do mineral, calcita, porque influência humana em sua formação é inadvertida.
- **Sólido** exclui materiais que são gasosos e líquidos. Nos sólidos, há uma posição fixa para os átomos. Assim, H_2O como gelo em uma geleira é um mineral, mas H_2O como um líquido (água), não é. No leito do oceano, algumas moléculas gasosas formam estruturas sólidas chamadas de hidratos gasosos. Nesse caso, o gás como um hidrato seria considerado um mineral. De modo inverso, o mercúrio líquido, encontrado em alguns depósitos de mercúrio, é excluído como mineral pela definição acima.
- Um **arranjo atômico altamente ordenado** indica uma estrutura interna de átomos (ou íons) arranjados em um padrão geométrico regular e repetitivo. Como esse critério é atribuído aos sólidos cristalinos, os minerais são **cristalinos**. Sólidos que não possuem um arranjo atômico ordenado são chamados de *amorfos*. Muitos sólidos naturais são amorfos, cujos exemplos incluem o vidro vulcânico (obsidiana – que não é classificada como mineral devido a sua composição altamente variável e à ausência de uma estrutura atômica ordenada) e a limonita (uma mistura de vários óxidos de ferro hidratados que formam a ferrugem). Em alguns casos, a forma cristalina de um mineral pode ser destruída por elementos radioativos nele contidos. O zircão, um sólido bem ordenado, pode tornar-se amorfo depois que elementos radioativos (p.ex., U ou Th) hospedados dentro de sua estrutura desintegram-se. A liberação de energia radioativos pode danificar a estrutura cristalina e levar à perda da sua ordem atômica interna.
- Uma **composição química homogênea e definida (mas não necessariamente fixa)** que pode variar dentro de limites, implica que a composição de um mineral pode ser expressa por uma fórmula química específica. Por exemplo, o quartzo contém os elementos químicos silício e oxigênio em uma proporção de 1:2. Portanto, sua composição é expressa como SiO_2. Pelo fato do quartzo praticamente não conter outros elementos que não o silício e o oxigênio, sua fórmula química é *definida* e *fixa*, e o quartzo é referido como uma substância pura. A maior parte dos minerais, contudo, não possui essa composição bem definida, e a quantidade de elementos químicos pode variar amplamente. Para esses minerais, a composição não é fixa, mas pode variar dentro de certos limites. Um exemplo de uma composição química que varia dentro de certos limites é dada pelo mineral dolomita. A fórmula da dolomita pura é $CaMg(CO_3)_2$. Todavia, a maior parte da dolomita não ocorre como um carbonato puro de Ca-Mg, mas, em vez disso, contém considerável quantidade de Fe e Mn no lugar do Mg. Para representar essa variabilidade, a fórmula química mais geral da dolomita é tipicamente escrita como $Ca(Mg,Fe,Mn)(CO_3)_2$ sem especificar subscrições para Mg, Fe ou Mn. A fórmula ideal tem $Ca{:}Mg{:}CO_3$ na proporção de 1:1:2, que é definida. Para a variedade da dolomita contendo ferro e magnésio, $Ca{:}(Mg + Fe + Mn){:}CO_3$ também é 1:1:2. Em outras palavras, as razões atômicas gerais nessas fórmulas permanecem as mesmas (*definidas*) mesmo quando existe uma certa faixa de variação na composição química (*sua composição química não é fixa*). **Homogêneo** significa que um mineral mantém a mesma composição por todo seu volume independentemente do local amostrado.

- De acordo com a definição tradicional, os minerais são formados por **processos inorgânicos**, mas está aumentando a tendência em se reconhecer que os minerais podem também ser produzidos organicamente. Um exemplo familiar é o carbonato de cálcio das conchas dos moluscos. A concha da ostra e a pérola que pode estar nela contida são compostas predominantemente de aragonita, $CaCO_3$. Esse material é idêntico ao mineral aragonita formado por processo inorgânico. Embora diversas formas de $CaCO_3$ (calcita, aragonita, vaterita) e monohidrocalcita, $CaCO_3 \cdot H_2O$ sejam os *minerais biogênicos* (que significa "minerais formados por organismos") mais comuns, muitas outras espécies são reconhecidas. Magnetita, Fe_3O_4; fluorita, CaF_2; vivianita, $Fe_2(PO4)_3 \cdot H_2O$ é um fosfato, e muitos outros fosfatos; alguns sulfatos; óxidos de manganês; pirita, FeS_2; e enxofre nativo, S, são alguns poucos exemplos de minerais que podem ser precipitados por organismos (ver Weiner e Dove, 2003). O corpo humano também produz minerais essenciais. Uma forma de apatita, $Ca_5(PO_4, CO_3)_3(OH,O,F)$, é o principal constituinte de ossos e dentes. O corpo também pode produzir substâncias minerais (cálculos) no sistema urinário. Tais cálculos consistem predominantemente em fosfatos de cálcio (como a hidroxiapatita, carbonato-apatita e a whitlockita), oxalatos de cálcio (que são muito incomuns no mundo mineral) e fosfatos de magnésio (ver Gibson, 1974). Os organismos vêm produzindo minerais durante a maior parte da história da Terra. No período Cambriano, há 540 milhões de anos, os organismos produziram pelo menos 64 minerais diferentes (ver Weiner e Dove, 2003). O reconhecimento desses materiais tem aberto uma nova área de pesquisa, a **biomineralização**, que é o estudo dos processos pelos quais os organismos produzem minerais.

A definição de um mineral requer os aspectos tanto da química quanto da estrutura cristalina, que serão tratados nos capítulos seguintes. Devido a disso, faz-se necessário outro termo quando discutimos a definição e classificação de materiais naturais. As substâncias que possuem algum critério de mineral, mas não aquele que diz respeito à ordem interna dentro de uma grande faixa de variação, são chamados de **mineraloides**. Vidros que ocorrem naturalmente são considerados mineraloides. Isso inclui o vidro vulcânico (obsidiana) e os fulguritos (quando o calor de um raio atinge a rocha e o solo, pode fundi-los, produzindo vidro). Exemplos adicionais incluem os líquidos, água e mercúrio, embora alguns geólogos sugiram que o mercúrio pode ser considerado um mineral (ver Nickel, 1995). A opala, $SiO_2 \cdot nH_2O$, foi originalmente considerada sem qualquer estrutura interna (amorfa). Entretanto, estudos cuidadosos a partir de feixes eletrônicos mostraram que ela contém um arranjo ordenado de pequenas esferas de SiO_2 (ver Figs. 2.6 e 2.7).

Definindo um mineral de modo mais amplo

A pesquisa na ciência dos minerais é diversa e abrange muitos campos de estudo. Consequentemente, uma definição mais ampla de mineral é aceita em muitas áreas de pesquisa. Exemplos dessas áreas, segundo R. J. Hemly (1999), incluem: (1) síntese de novos "minerais" em pressões e temperaturas altas para simular materiais do núcleo e do manto da Terra que não podem ser diretamente amostrados (ver também Hemley, 1998), tais como a fase "pós-perovskita" do manto inferior (ver Capítulo 5); (2) investigações da transição do estado cristalino para o amorfo (não cristalino e desordenado) por aplicação de pressões extremamente altas ou irradiação de feixes eletrônicos (para ajudar a determinar minerais apropriados para armazenar resíduos nucleares) (ver, por exemplo, Ewing *et al.*, 2004); (3) pesquisa sobre microrganismos que causam precipitação ou dissolução mineral e controle da distribuição de elementos em diversos ambientes na e abaixo da superfície da Terra (ver Banfield e Nealson, 1997; Dove *et al.*, 2003); (4) estudo de superfícies minerais e sua implicação no controle de reações químicas que ocorrem próximas à superfície da Terra (ver Hochella e White, 1990); e (5) produção sintética de estruturas de zeólitas que podem ter uso em aplicações industriais, tais como peneira molecular, troca iônica e catálise. Esses esforços de pesquisa de amplo espectro fazem parte das ciências dos minerais e dos materiais. Os resultados de tais investigações suprirão os mineralogistas e geocientistas com uma compreensão muito mais completa sobre a estruturação complexa e heterogênea da Terra e outros planetas, bem como dos processos que controlam sua evolução geológica.

Para os propósitos desse manual, é utilizada a definição mais restrita de mineral. Entretanto, é bom ter em mente essas definições mais amplas.

Onde encontramos minerais e o que podemos aprender com eles?

Os minerais são encontrados em todo nosso universo. Eles são os produtos de complexos processos terrestres e planetários que ocorreram em um amplo intervalo de temperaturas e pressões. Eles não apenas ocorrem em praias (praias de "areias" pretas, verdes e brancas), cobrindo o leito dos oceanos, e nos núcleos dos cinturões de montanhas, mas também em outros planetas, em suas luas, asteroides e muito além. Essas ocorrências minerais fornecem chaves para compreensão da origem, evolução e comportamento dos planetas do sistema solar. Por exemplo, os minerais encontrados em meteoritos contêm elementos químicos que registraram a evolução do sistema solar. Na Terra, mudanças mineralógicas no manto podem estar relacionadas com terremotos profundos e com o movimento das placas tectônicas. Por isso, os minerais são fundamentais para as Ciências da Terra assim como para a avaliação da sustentabilidade dos recursos minerais.

Minerais como parte integrante das Ciências da Terra

A Ciência dos Minerais é central para muitos ramos das ciências da Terra. As áreas mostradas na Fig. 1.1 representam muitas subdisciplinas e ilustram esquematicamente que a maior parte das Ciências da Terra envolve minerais de alguma maneira. Esse diagrama também indica que essas subdisciplinas e suas aplicações geológicas estão interconectadas. Iniciando pelo tema da petrologia e prosseguindo no sentido horário para os demais, alguém poderá perguntar: "*Que disciplinas das Ciências da Terra são essas e como os minerais exercem um papel fundamental?*"

A **petrologia** é o ramo da geologia que envolve o estudo das rochas, sua composição e os processos que as formaram. Uma rocha é um agregado de minerais coerente, consolidado e de ocorrência natural. Decifrar a composição, a textura, o ambiente de origem (posicionamento tectônico em que ocorre) e evolução das rochas requer um entendimento de seus constituintes – os minerais. A *petrologia experimental* envolve a síntese, fusão e/ou cristalização de minerais e rochas em laboratório para entender as condições físicas e químicas sob as quais os minerais formaram-se e são estáveis. Por exemplo, os diamantes produzidos em laboratório demonstram que eles precisam de grandes pressões para sua formação. Assim, as rochas nas quais os diamantes ocorrem também devem ter sido submetidas a altas pressões. A petrologia também está estreitamente relacionada com a geoquímica, por meio dos elementos químicos contidos nas rochas, e com a geocronologia, cujas técnicas fornecem a idade das rochas. Essas inter-relações são mostradas pelas setas que partem e chegam à palavra *mineralogia* no centro do diagrama e entre as demais subdisciplinas da Fig. 1.1. As setas entre as subdisciplinas indicam que cada qual contribui com informações valiosas para as outras áreas.

A **geoquímica** diz respeito à abundância, distribuição e migração de elementos químicos (e seus isótopos) na Terra e materiais planetários. Esses elementos químicos estão fundamentalmente contidos em minerais, rochas e solos. Além disso, os fluidos dentro da Terra transportam componentes químicos de um reservatório para outro. Entender a troca de elementos entre esses diferentes reservatórios requer o conhecimento dos minerais e de como eles reagem, especialmente na interface fluido-mineral. Uma subdisciplina da geoquímica, a geoquímica de isótopos, envolve o uso de isótopos encontrados nos minerais para determinar a idade geológica deles (geocronologia) ou para decifrar a evolução da atmosfera. A avaliação da abundância dos elementos também é importante para o estudo da origem dos materiais planetários.

Estudos dos planetas e dos meteoritos. O campo dos **meteoritos** é dedicado ao estudo da química e mineralogia de amostras de meteoritos (Fig. 1.2). Os **estudos dos planetas** envolvem, em parte, o estudo das rochas e outros materiais que foram coletados pelas missões científicas a outros planetas e luas (p.ex., rochas e regolito lunar). Também inclui-se o estudo das partículas de poeiras interplanetárias que se originam a partir dos cometas, asteroides e protoplanetas. Esses estudos ajudam a deslindar a história geológica dos planetas, a origem do Sistema Solar e inclui a pesquisa da existência de registros da vida em outros planetas.

A **paleontologia** é o estudo da vida antiga. Os fósseis de plantas e animais estão preservados devido a muitos processos de substituição mineral (Fig. 1.3). Exemplos de substituição mineral são as madeiras petrificadas, ossos de dinossauros silicificados, conchas de moluscos opalizadas e caracóis preenchidos por esmeralda.

A **geomicrobiologia** é um campo multidisciplinar que envolve o estudo das interações da geologia, mineralogia, biologia e microrganismos. Os minerais podem ser uma fonte de suprimentos da vida de alguns micróbios. Por exemplo, algumas bactérias respiram transferindo elétrons para minerais contendo ferro, reduzindo, assim, o ferro desses minerais, como mostrado na Fig. 1.4. Os minerais também podem

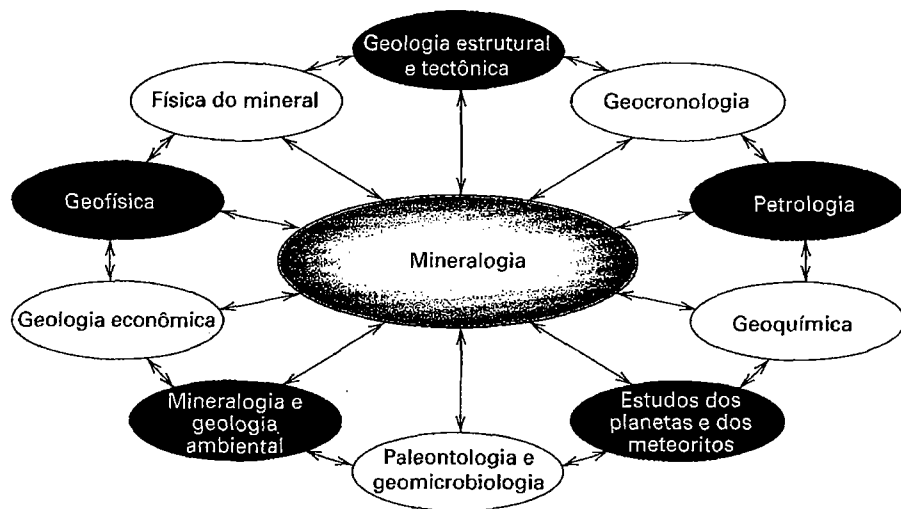



FIGURA 1.1 O papel central da Ciência dos Minerais nas Ciências da Terra. As linhas com setas nos dois sentidos indicam relações entre subdisciplinas e dessas com a ciência dos minerais; indicam, também, a existência de uma relação estreita entre subdisciplinas (veja o texto para mais detalhes).

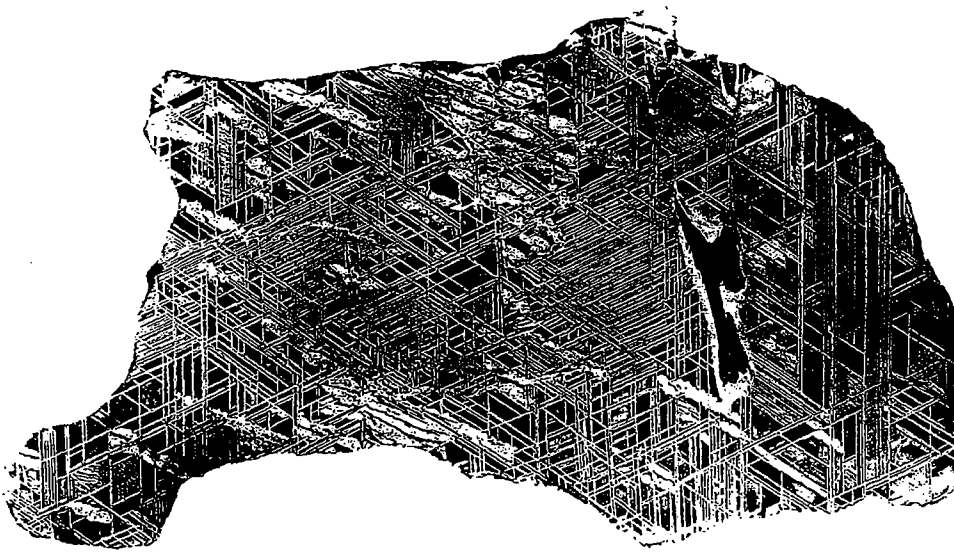



FIGURA 1.2 Uma seção polida e atacada quimicamente do meteorito de ferro de Edmonton (Kentucky, EUA). O padrão octaédrico mostrado por esse meteorito consiste em um intercrescimento cristalograficamente controlado de dois tipos de liga de Fe-Ni: *kamacita*, que contém cerca de 5,5% do peso em Ni, e *taenita*, que tende a ter uma quantidade variável de Ni em uma faixa entre 27 e 65% do peso. Essa textura é conhecida como padrão Widmanstätten. A inclusão irregular à direita consiste em *troilita*, FeS. (Observatório Astrofísico Smithsoniano, cortesia de J. A. Wood; Museu de Mineralogia de Harvard.)

prover um substrato para o crescimento microbiano. Em cavernas, os micróbios podem aumentar a taxa de formação da cavidade por entalhe e dissolução de minerais. Alternativamente, os micróbios podem afetar o crescimento dos cristais pelo bloqueio de materiais ou por tornarem-se calcificados e preservarem a sua presença antecessora. Os micróbios podem produzir minerais ou converter um mineral em outro (fatores que podem contribuir na drenagem ácida de minas), afetar a qualidade da água e impactar as condições ambientais. Essa área de pesquisa explora as interações complexas entre o mundo físico e o biológico.

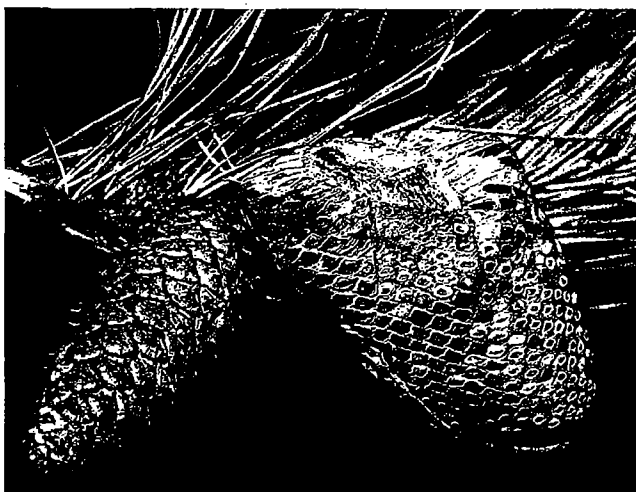



FIGURA 1.3 Pinhas – atual (esquerda) e fossilizada (direita). A pinha do Jurássico foi substituída por quartzo (SiO_2) e tem cerca de 108 milhões de anos. O espécime é proveniente da Patagônia, Argentina (fotografia cortesia de D. Henry, Louisiana State University, Baton Rouge, EUA).

FIGURA 1.4 Os minerais são utilizados pelos microrganismos como comida para seu crescimento e respiração. Esta micrografia foi obtida com um microscópio eletrônico de transmissão (MET) e mostra uma bactéria redutora de metal (formas lobadas – uma delas está com contorno branco) em estreita associação com minerais de óxidos de ferro (principalmente hematita, Fe_2O_3, nanopartículas). A bactéria respira pela transferência de elétrons para o ferro férrico da hematita, reduzindo-o. A linha da escala possui o comprimento de 1.314 nm (131,4 Å) (fotografia cortesia de M. Hochella, Virginia Tech, Blacksburg, Virginia).

A **mineralogia** e a **geologia ambiental** são campos científicos que aplicam a pesquisa geológica para entender e resolver problemas em nosso ambiente. De grande importância para a política energética é a necessidade de identificar materiais para armazenagem de longa duração de resíduos nucleares. Por exemplo, a mineralogia ambiental avalia a estabilidade dos minerais que podem ser usados como hospedeiros estáveis, pois estes devem ser razoavelmente resistentes (por longos períodos de tempo) à radioatividade emitida pelo lixo nuclear. Outra questão diz respeito à recuperação de áreas que já foram mineradas para a explotação de minerais úteis. Elas passam a apresentar uma vegetação com distúrbios, expor possíveis elementos tóxicos ao meio ambiente e produzir drenagem ácida que contamina os peixes dos rios. A geologia ambiental busca soluções para esses problemas geralmente por meio do uso de minerais que podem bloquear os elementos tóxicos. Além disso, a mineralogia ambiental focaliza a interação dos minerais (suas superfícies, padrões de fratura e tamanho das partículas) com os sistemas biológicos. Um exemplo disso é o estudo, feito no campo da **mineralogia médica**, do papel de poeiras minerais na ocorrência e no aumento da gravidade de doenças pulmonares.

Um campo emergente relacionado é o da **mineralogia forense**, em que os minerais são utilizados para ajudar a solucionar crimes. Por exemplo, minerais que caracterizam uma dada área geológica podem ser utilizados para constituir uma pista ou autenticar a origem de um material (como gemas, mármore, metais) encontrado na cena de um crime.

A **geologia econômica** é o estudo da distribuição de depósitos minerais úteis, das considerações econômicas envolvidas na sua recuperação, da avaliação de reservas e recursos úteis e do impacto da mineração no meio ambiente. A geologia econômica inclui a extração de todos os materiais da Terra, tais como minérios ricos em metais (p.ex., cobre), combustíveis fósseis, materiais industriais (p.ex., sal e gesso para revestir paredes), pedras de construção (como rochas ornamentais para bancadas), areia e cascalho (para rodovias). Os minerais são os materiais fundamentais da geologia econômica. Os elementos químicos extraídos dos minerais são utilizados em diversos materiais novos que suprem as bases dos avanços tecnológicos e do alto padrão de vida (Fig. 1.5). Muitos desses recursos são descobertos por meio de técnicas geofísicas de exploração que permitem a interpretação tanto das porções rasas do subsolo quanto das partes profundas da crosta da Terra que de outro modo seriam inacessíveis.

A **geofísica** é o estudo da física da Terra, enfatizando suas propriedades físicas e seu comportamento geológico dinâmico. As propriedades dos minerais e rochas são parâmetros básicos que controlam os processos geofísicos. A distribuição de temperatura no interior planetário, a magnitude dos terremotos e a distribuição da sismicidade, a variabilidade do campo geomagnético e a convecção do manto terrestre, todos requerem um entendimento de como as propriedades minerais variam dentro de um grande espectro de condições de temperaturas e pressões.

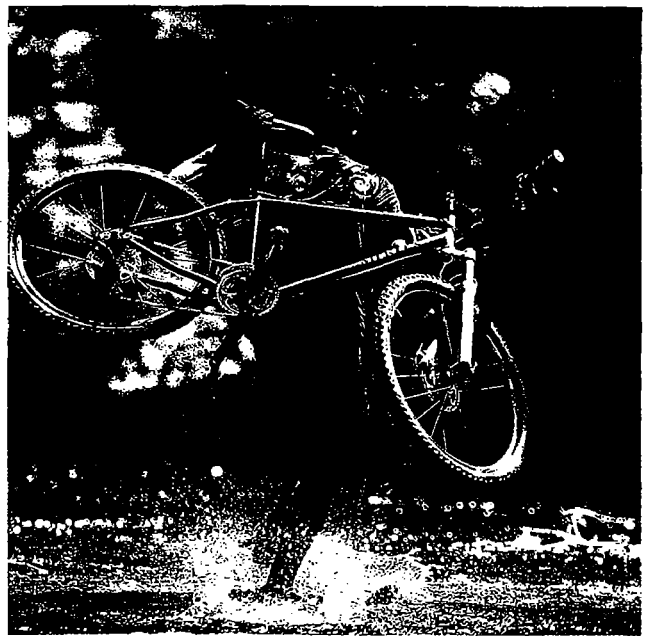



FIGURA 1.5 Os minerais fornecem materiais que dão suporte ao nosso padrão de vida e à fabricação de muitos produtos que utilizamos diariamente. O titânio é extraído de minerais, assim como o rutilo, TiO_2, e a ilmenita, $FeTiO_3$, e são usados para fabricar produtos como esta bicicleta de montanha feita de titânio (fotografia cortesia de J. Schoomaker, American Bicycle Group, Inc., Chattanooga, Tennessee).

Uma importante ligação entre a mineralogia e a geofísica é fornecida pelo campo da **física mineral**. Os geofísicos, junto com os mineralogistas, exploram o comportamento dos minerais submetidos a condições de pressão e temperatura extremamente altas (produzidas em laboratório) para entenderem os processos físicos e químicos fundamentais que determinam as propriedades minerais. A pesquisa nesse campo da física mineral supre-nos com dados sobre as propriedades físicas necessárias para interpretarmos as observações geofísicas e o comportamento dinâmico das profundezas da Terra. Além disso, fornece inspirações acerca da estruturação mineralógica do manto e do núcleo do planeta.

A **geologia estrutural e a tectônica** avaliam o movimento das rochas e as estruturas resultantes. As feições de deformação variam desde a escala submicroscópica de defeitos no arranjo cristalino (medidos em nanômetros) até as falhas e dobras associadas com o soerguimento de montanhas (medidas em dezenas de quilômetros). O modo como uma rocha se deforma e onde ela quebra (i.e., é frágil) ou dobra (i.e., é elástica) é determinada, em parte, pela composição mineralógica da formação rochosa. Geralmente, esses eventos deformacionais podem ser datados com base em estudos geocronológicos dos minerais contidos nas rochas.

A **geocronologia** é o estudo do tempo relacionado à história da Terra. A evolução da Terra pode ser desvelada por meio do estudo da idade dos materiais terrestres e a duração

das sequências de eventos que ocorreram para a formação e alteração das rochas e minerais. Os geocientistas pensam sobre o tempo geológico de 4,6 bilhões de anos de duas maneiras: como *tempo relativo*, no qual uma dada unidade de rocha ou evento é reportado apenas como sendo mais antigo ou mais novo do que outro; e como *tempo absoluto*, no qual uma quantidade numérica (em anos, milhares de anos ou mesmo bilhões de anos) é determinada para a idade de um mineral*. Assim, datas específicas na história da Terra podem ser registradas pelos minerais. Eles contêm elementos químicos que possuem decaimento radiativo e a abundância destes componentes químicos pode ser utilizada para calcular a idade de um mineral. O modo como o mineral responde ao decaimento radioativo e como os elementos químicos são ligados em um mineral impacta de maneira significativa a qualidade e a interpretação das análises utilizadas para se obter uma datação. Entender os minerais, sua composição e comportamento, provê o geocronólogo com as ferramentas necessárias para interpretar a história da Terra que foi preservada no registro rochoso.

Essas áreas da geologia realçam o papel fundamental que os minerais desempenham no estudo da Terra. A mineralogia é a ligação entre essas subdisciplinas. Conforme novas descobertas vão sendo feitas no campo da mineralogia, outras disciplinas avançam e progridem como consequência.

Importância da mineralogia para outras áreas

É fácil entender a importância dos minerais para as disciplinas das Ciências da Terra, mas os minerais e seu estudo também são importantes para as ciências humanas e outros campos científicos. A seguir serão apresentados alguns exemplos.

A Ciência dos Minerais é particularmente relacionada com a **química inorgânica**. Pelo fato dos minerais serem compostos inteiramente por elementos químicos (que são de origem inorgânica), eles são compostos químicos inorgânicos. Os minerais, por serem sólidos químicos complexos da própria natureza, ajudam os químicos a entender os materiais inorgânicos complicados. Os mesmos princípios de como os átomos ligam-se entre si são compartilhados por essas duas disciplinas. A Ciência dos Minerais é diferente, entretanto, quanto ao seu foco ser predominantemente relacionado às substâncias sólidas de ocorrência natural, mais do que a materiais sintéticos, líquidos ou gases.

A disciplina da **ciência e engenharia de materiais** é um campo multidisciplinar que se encontra na produção de novos materiais para uma função específica. Essas funções podem ser químicas, ópticas, térmicas, magnéticas, eletrônicas, estruturais ou uma combinação entre elas. Os mineralogistas experimentais foram os primeiros a sintetizarem materiais supercondutores. Eles também ajudaram a desenvolver materiais de fibras ópticas, as delgadas fitas de vidro que transmitem sinais de luz (o mineral ulexita transmite a luz de modo similar ao do cabo de fibra óptica; ver Fig. 1.6). Os cientistas de materiais também usam minerais como modelos para o desenvolvimento de novos materiais. Por exemplo, minerais que sobreviveram 4,4 bilhões de anos na Terra, mesmo tendo sido bombardeados por seus próprios elementos radioativos internos, sugerem materiais sintéticos equivalentes para armazenar resíduos radioativos de alta periculosidade (ver Ewing *et al.*, 2004). A Ciência dos Materiais utiliza muitas técnicas desenvolvidas pelos cristalógrafos e mineralogistas. De diversas maneiras, a mineralogia é a primeira ciência dos materiais.

Os minerais são os materiais da maior parte das gemas. A **gemologia** envolve o estudo das gemas minerais, que são os mais belos representantes dos minerais encontrados na Terra. O mundo das gemas é facilmente visível: percorra uma joalheria e veja as gemas minerais à venda. Desde tempos muito antigos, os humanos se adornam com gemas. Cleópatra adorava esmeraldas. As joias das coroas de algumas nações são comumente constituídas por gemas preciosas, um símbolo visível de riqueza e estatura (ver também Capítulo 20).

Os minerais e a matéria orgânica são os principais constituintes dos solos. Assim, os minerais são uma parte integrante do campo das Ciências do Solo. Os minerais são a princi-

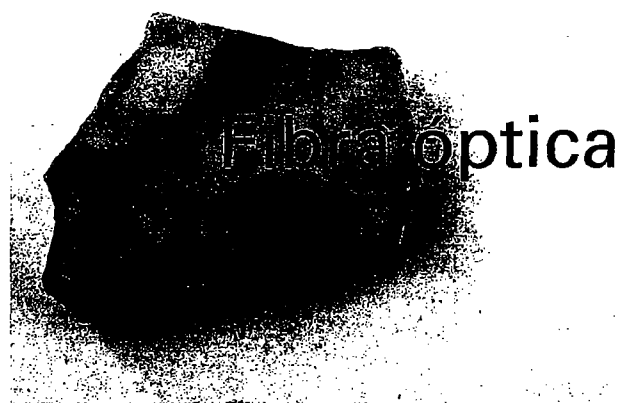



FIGURA 1.6 Fibra óptica natural, o mineral ulexita, $NaCaB_5O_6(OH)_6 \cdot 5H_2O$. O material composto por fibra óptica transmite a luz. Essa fotografia mostra que a palavra Fibra, escrita sobre uma folha de papel situada atrás do espécime, foi projetada na face superior dele. A palavra Óptica também foi grafada nessa folha de papel que está situada embaixo. (Cortesia do espécime de R. Sielecki, Ausrox, Melbourne, Austrália; fotografia de B. Dutrow.)

* N. de R.T.: Os autores reportam as duas maneiras mais evidentes de pensar o tempo geológico, por uma óbvia economia de espaço. Porém, a totalidade do tempo geológico é muito mais complexa, pois implica noções de duração, sincronia, diacronia, episodicidade, uniformidade, aleatoriedade. Mais além, situa-se o objeto que é próprio da geologia como ciência: a materialidade do tempo geológico, isto é, a Terra como um gigantesco sistema de padrões de memória.

pal fonte de nutrientes, tais como N, P, K, Se e outros traços constitutintes, necessários para o crescimento das plantas. A qualidade do vinho depende, em parte, do tipo de solo utilizado para o cultivo das videiras. Em alguns casos, certo vegetal somente vicejará em um tipo específico de solo, devido aos elementos químicos e minerais ali contidos. Um geólogo pode ser capaz de mapear uma dada unidade de rocha pela ocorrência de um dado vegetal. Por exemplo, em Madagascar, grandes vegetais aloé* crescem de forma restrita sobre rochas carbonáticas, e, assim, oferecem um indício óbvio da presença dessas unidades rochosas no subsolo.

Os minerais também desempenham um papel na **biologia** e **paleobiologia**. Os mais conhecidos são os vários compostos de apatita, o mineral que constitui os ossos e dentes dos vertebrados. Outros organismos também necessitam de minerais para seu funcionamento: os peixes possuem otólitos (ouvidos) compostos, em parte, do mineral vaterita, um carbonato de cálcio; e os pássaros possuem magnetita para ajudá-los a se guiar. Muitos invertebrados produzem suas conchas com os minerais de calcita ou aragonita. No caso de foraminíferos, suas "conchas" são feitas do mineral celestita, um sulfato de estrôncio. Tais materiais também resistem ao intemperismo e transformam-se em fósseis, que podem ser utilizados como vestígios de funções biológicas de tempos passados, como é feito no campo da paleontologia.

O surgimento da **nanociência** como disciplina também envolve a mineralogia. A nanociência é o campo científico que diz respeito às partículas muito pequenas, do tamanho do nanômetro = 10^{-9} m (*nano* deriva do grego e significa "anão"). Ela envolve o estudo e a manufatura de materiais em níveis aproximadamente moleculares e atômicos. Nessa escala, os materiais são medidos em nanômetros ou bilionésimos de um metro. As nanopartículas possuem propriedades físicas (e termodinâmicas) e/ou reações químicas que são diferentes quando analisadas para os mesmos materiais que ocorrem em intervalos de tamanho maiores, como por exemplo, acima de 0,1 mm (Banfield e Navrotsky, 2001; ver também Figs. 1.4 e 1.7). Partículas de nanoescala, filmes e fluidos confinados são onipresentes na natureza, nos continentes, na atmosfera e nos oceanos. Minerais, como jade, apatita, magnetita e hematita, podem formar nanocristais. Foi sugerido que a nanociência e a tecnologia são as chaves para a próxima geração de pesquisa revolucionária nas Ciências da Terra (Hochella, 2006). Investigações na geologia ambiental utilizando a nanociência para a remediação são muito promissoras. Nanomateriais também apresentam propriedades exclusivas que podem ser explotadas pela indústria.

A **arte** sempre foi associada aos humanos. Desde as antigas pinturas em cavernas (cuja cor da tinta deriva de minerais), até as esculturas dos reis egípcios talhadas em pedra e as recentes cerâmicas e seus esmaltes, os minerais são um ingrediente completo do mundo das artes (ver Fig. 1.8). Conhecendo as propriedades físicas dos minerais e das rochas, os artistas utilizam esses materiais com objetivos específicos. A cerâmica é feita de misturas de minerais (a porcelana é principalmente feita de quartzo, e a louça de barro, de argila), assim como muitos esmaltes coloridos usados na decoração (p.ex., possuem cobre ou rutilo, TiO_2). As pinturas podem ser vistas como registros da história humana. Com seus pigmentos derivados de materiais feitos de minerais, as primeiras pinturas em cavernas mostram cenas de caçadores, enquanto as pinturas pré-históricas egípcias e quadros renascentistas podem ilustrar práticas minerais (ver Fig. 1.8 e 1.10). Os minerais têm fornecido a cor que dá suporte a esse mundo das artes ao longo do tempo, mas nos dias de hoje, muitas cores são de origem sintética (química).

FIGURA 1.7 Imagem do campo luminoso de um microscópio eletrônico de transmissão (MET) mostrando nanocristais de magnetita sintética com diâmetro médio de 11 nm. (Fotografia cortesia de Huifang Xu, University of Wisconsin, Madison, EUA.)

A **arqueologia** aplica os princípios científicos para o estudo de povos e culturas antigas. Os minerais encontrados em sítios antigos ajudam os cientistas a deduzir rotas de comércio, determinar fontes de materiais utilizados na colheita e preparação de alimentos e interpretar a prosperidade das sociedades. Na América Central, o sal (halita) foi um importante item comercial, enquanto na Ásia, foi a turquesa. O sílex foi utilizado para fazer pontas de flecha, e o basalto, para triturar sementes.

O estudo de minerais fornece inspirações para várias áreas das ciências e humanidades. Esses são apenas alguns exemplos de como a mineralogia é parte de muitas outras aplicações.

* N. de R.T.: Aloé, também grafada como "áloe", designa vegetais do gênero *Aloe*, da família das asfodeláceas, cujas espécies são arbustivas ou arborescentes, xerófilas, de folhas carnosas, frequentemente denteadas, em densas rosetas, como o azebre, caraguatá-de-jardim, erva-azebre, erva-babosa. Elas são nativas de Madagascar, das regiões tropicais do Sul da África e Arábia, e subespontâneas em outras áreas tropicais.

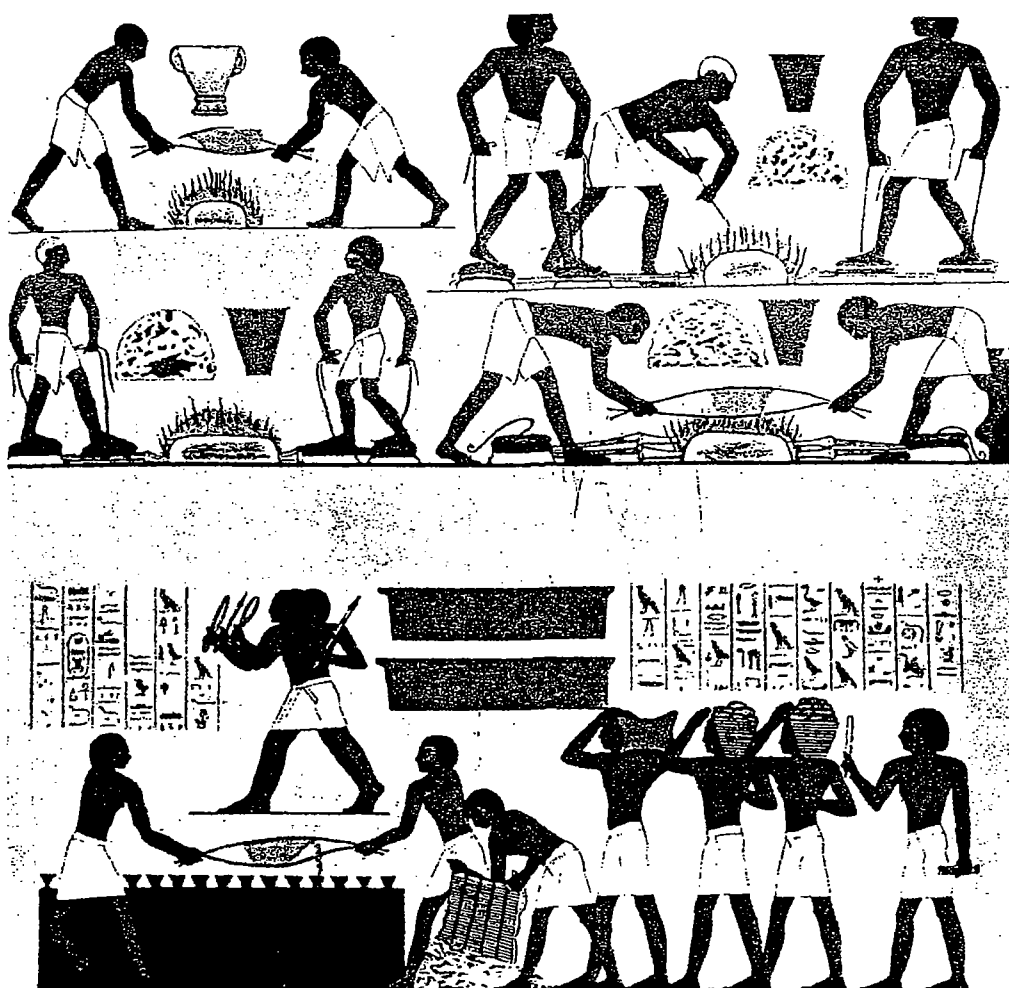



FIGURA 1.8 O processo de extração de metais a partir do minério é muito antigo. Aqui são mostrados os estágios de fusão de ouro nativo pelos antigos egípcios. (De Hurlbut Jr., C. S. *Minerals and man*. Random House, New York.) Essa pintura foi feita com pigmentos extraídos de minerais.

Disciplinas da Ciência dos Minerais

Os temas da Ciência dos Minerais abrangem cinco subcampos inter-relacionados (ver Fig. 1.9). Cada aspecto traz importantes informações sobre os minerais, e cada campo está integrado ao seguinte. Esses aspectos são explorados a seguir.

A **mineralogia descritiva** é a medida e o registro das propriedades físicas que ajudam a descrever e identificar um mineral. Algumas características de um mineral, tais como forma cristalográfica, dureza, cor e densidade relativa (ver Capítulo 2), podem ser avaliadas em espécimes de mão por meio da observação e/ou utilizando algum equipamento básico de teste. Outros aspectos mais objetivos de um mineral, como as propriedades ópticas e a forma de uma cela unitária (elementos do menor bloco componente da estrutura atômica), requer técnicas e equipamentos especializados. Exemplos de equipamentos necessários para essas medidas incluem a microscopia petrográfica e o sistema de difração de raios X (explanados respectivamente nos Capítulos 13 e 14).

A **cristalografia** é um grande ramo da ciência que diz respeito ao arranjo atômico dos materiais sólidos. Consequentemente, ela se relaciona com outras disciplinas, tais como a ciência dos materiais e a química inorgânica. Inicialmente, a cristalografia centrava-se na forma geométrica, simetria externa e propriedade óptica dos cristais. A descoberta dos raios X e os experimentos subsequentes utilizando-os levaram a uma revolução da cristalografia. O escopo da cristalografia moderna é a determinação da estrutura interna de materiais cristalográficos, referida como sendo sua *estrutura cristalina*. A determinação da estrutura do cristal fornece informações so-

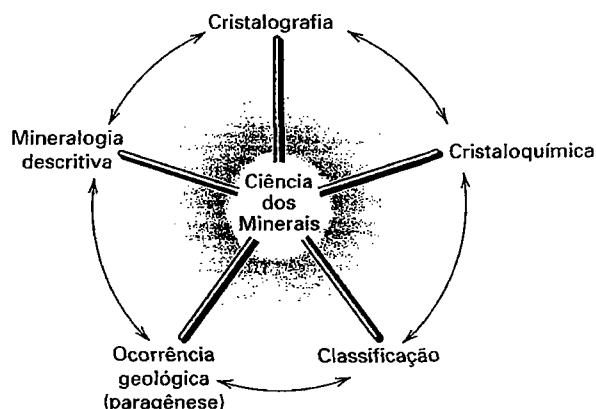



FIGURA 1.9 Diagrama mostrando as principais subdisciplinas que constituem a Ciência dos Minerais. As setas denotam uma contribuição mais significativa de uma disciplina com outro subcampo.

bre a localização de todos os átomos, posição e tipo de ligação atômica, simetria interna e a composição química dos blocos componentes básicos dos minerais. Essa informação é fundamental para os conceitos da *cristaloquímica*, a inter-relação entre a química e a estrutura do cristal.

A **cristaloquímica**, ou a química dos cristais, está relacionada com a composição química, a estrutura interna e as propriedades físicas dos materiais cristalinos. Um dado mineral é definido com base em sua estrutura cristalina e composição química. Estas, por sua vez, dizem respeito às propriedades físicas dos minerais. Em muitos grupos de minerais, a estrutura inteira é relativamente constante, mas a composição química é altamente variável. A avaliação do tipo de estrutura, arranjo das ligações atômicas, variabilidade química e mudanças relacionadas com as propriedades físicas dos materiais cristalinos estão incluídas na cristaloquímica.

A **classificação** de minerais é a maneira pela qual esses materiais são logicamente ordenados, similarmente ao que é feito na biologia ou na química. Existem aproximadamente 4.200 espécies de minerais formalizadas e cada qual tem um nome distintivo (ver página 358). Para dar sentido à diversidade química e estrutural representada por esses minerais, é costume classificá-los de acordo com um esquema que incorpora esses dois aspectos, o químico e o estrutural. De acordo com análises cuidadosas, eles são, em primeiro lugar, classificados por seus ânions ou grupos aniônicos. Isso resulta em diversas classificações, tais como, elementos nativos, sulfetos, óxidos, carbonatos e silicatos (ver Capítulos 15 a 19). Em segundo, em grupos com muitas espécies e estruturas complexas, como o grupo de silicatos, mais subclassificações são feitas. Essas subclassificações são primeiramente baseadas nos arranjos estruturais (atômicos), tais como as várias ligações do tetraedro de silicato.

A **ocorrência geológica** refere-se ao contexto geológico no qual um mineral é encontrado e às associações características que ele tem com outros minerais (frequentemente denominada *paragênese*). Por exemplo, uma ocorrência comum do mineral pirita, FeS_2, seria referida como sendo "em depósitos de minérios de origem hidrotermal". A granada, um silicato quimicamente complexo, é especialmente característica de rochas metamórficas. Dependendo da constituição química da granada, sua ocorrência pode ser anotada como "principalmente em tipos de rocha ricas em alumínio que resultam do metamorfismo regional" ou como "em calcários ricos em ferro e cálcio que foram alterados por metamorfismo de contato".

O campo da **Ciência dos Minerais** abrange hoje uma ampla área de estudos. As principais áreas de pesquisa relacionada à mineralogia já foram descritas e também no tópico *Definindo um mineral de modo mais amplo*. Outros campos relacionados incluem a análise de minerais por raio X, difração de elétrons e nêutrons, e síntese de minerais. Outras áreas de estudo enfocam a estabilidade termodinâmica de minerais, as análises de rochas e minerais em microscópio (petrografia) e aspectos de metalurgia e cerâmica. O campo da Ciência dos Minerais encontra-se em contínua expansão, uma vez que novas descobertas científicas são feitas e novas técnicas experimentais e instrumentos analíticos são desenvolvidos.

História da mineralogia

O desenvolvimento da mineralogia abrange vários séculos e somente algumas passagens importantes serão aqui apresentadas. O surgimento da mineralogia como ciência é relativamente recente, mas a prática das artes mineralógicas é tão antiga quanto a civilização. Pigmentos naturais, feitos de óxidos de hematita vermelha e de manganês preto, foram utilizados em pinturas de cavernas por humanos primitivos (cerca de 40.000 anos atrás). Artefatos de sílex foram bens muito apreciados por caçadores durante a Idade da Pedra. Pinturas em tumbas no vale do Nilo, feitas há aproximadamente 5.000 anos (Fig. 1.8), mostram artífices ocupados pesando malaquita e metais preciosos, fundindo minérios e fabricando delicadas joias de lápis-lazúli e esmeraldas (como usadas por Cleópatra). Quando a Idade da Pedra avançou para a Idade do Bronze, outros minerais foram descobertos, a partir dos quais os metais puderam ser extraídos. Os minerais frequentemente foram a "moeda" dos tempos antigos. E agora eles ajudam os arqueólogos a traçarem as rotas de comércio pré-históricas.

Catálogos de minerais existiram desde épocas remotas, como em 700 a.C. na China e, mais tarde, na Índia (ver Hawthorne, 1993, para mais detalhes). O filósofo grego Teofrasto* [372-287 a.C.] elaborou o primeiro trabalho escrito sobre minerais, e Plínio**, 400 anos depois, registrou os pensamentos mineralógicos de sua época. Durante os 1.300 anos seguintes, os poucos trabalhos publicados sobre minerais contêm muitos dogmas e fábulas e pouca informação factual. Talvez o único evento indicando o surgimento da mineralogia como ciência seja a publicação, em 1556, do livro *De Re Metallica*, pelo médico alemão Georgius Agricola***. Esse trabalho traz uma detalhada abordagem das práticas de mineração e de fusão de minérios em voga naquele tempo e inclui os primeiros dados descritivos sobre minerais. (*De Re Metallica* foi traduzido para o inglês a partir do latim, em 1912, pelo ex-presidente dos Estados Unidos, Herbert Hoover, e sua esposa, Lou Henry Hoover.) Uma ilustração dessa obra está reproduzida na Fig. 1.10.

---

* N. de R.T.: Teofrasto foi o sucessor de Aristóteles no Liceu, o qual coordenou durante 35 anos. Nesse período, a escola chegou a ter mais de 2 mil alunos. Dentre seus tratados, destacam-se os livros *Sobre as pedras*, onde as rochas são classificadas com base em seu comportamento quando aquecidas, e os minerais são agrupados pelas propriedades que lhes são comuns, e *Sobre as minas*, cujos escritos foram em grande parte perdidos.

** N. de R.T.: *Caius Plinius Secundus* [23-79 d.C.], mais conhecido como Plínio, o Velho, foi o mais importante naturalista de sua época. Imortalizado pela obra *Naturalis Historia*, cujos 37 volumes serviram de referência aos sábios durante muitos séculos, especialmente nas áreas da medicina, botânica, arquitetura, geologia e mineralogia. Ele morreu no dia 25 de agosto de 79, na cidade de Stabia, devido às nuvens asfixiantes e tóxicas emitidas pela erupção do Vesúvio, que destruiu Pompeia e Herculano.

*** N. de R.T.: Georg Bauer, mais conhecido pelo seu nome latino, Georgius Agricola, é considerado um dos precursores da geologia e mineralogia científicas, por meio de seus trabalhos de sistematização em geologia mineira e metalurgia, mineralogia, geologia estrutural e paleontologia. Nasceu na Saxônia (Alemanha), fez seus estudos clássicos na Universidade de Leipzig e concluiu sua formação em medicina nas cidades de Bolonha e Pádua, na Itália.

FIGURA 1.10 Uma ilustração da obra de Agricola, *De Re Metallica* (1556), mostra uma mina subterrânea onde o minério é transportado por meio de túneis horizontais e içado por meio de poços verticais. (Extraído de Agricola, *De Re Metallica*, traduzido para o inglês. Publicado em 1950 pela Dover Publications, Inc., New York.)

FIGURA 1.11 Retrato de Niels Stensen (cujo nome foi latinizado para Nicolaus Stenonis). Steno nasceu em Copenhague, Dinamarca, em 1638, e morreu em 1686. Ele foi beatificado pela Igreja Católica Romana em 1988 (de Scherz, G. 1969. *Steno, geological papers*. Odense University Press).

Em 1669, uma importante contribuição para a cristalografia foi feita por Nicolau Steno* (Fig. 1.11) por meio de seu estudo sobre cristais de quartzo. Ele notou que, apesar das diferenças de origem, tamanho ou forma dos cristais de quartzo, os ângulos entre as mesmas faces de diferentes cristais eram constantes (Fig. 1.12). Mais do que um século transcorreu antes que fosse realizada outra contribuição significativa. Em 1780, Carangeot inventou um dispositivo usado para medir os ângulos das interfaces dos cristais, chamado de goniômetro de contato (Fig. 1.13a). Em 1783, Romé de l'Isle usou esse dispositivo para fazer medidas angulares em cristais, confirmando os estudos de Steno, e formulou a *Lei da regularidade dos ângulos interfaciais*, hoje conhecida como *Lei de Steno* (discutida no Capítulo 6). No ano seguinte, 1784, René J. Haüy mostrou que os cristais eram estruturados pelo empilhamento lado a lado de ínfimos blocos componentes idênticos, os quais ele chamou de moléculas integrais (Fig. 1.14). O conceito de moléculas integrais sobreviveu quase com seu sentido original como sendo a *cela unitária* da moderna cristalografia (ver Capítulo 6).

No início do século XIX, rápidos avanços foram feitos no campo da física e da química dos minerais, proporcionados por avanços na instrumentação (Fig. 1.13b). Em 1809, Wollaston (que foi homenageado pelo nome do mineral *wollastonita*) inventou o goniômetro de reflexão, que permitiu medidas altamente acuradas e precisas das posições das faces dos cristais. Enquanto o goniômetro de contato ofereceu os dados necessários para o estudo da simetria dos cristais, o goniômetro de reflexão (Figs. 1.13c e d) trouxe medidas extensivas e altamente acuradas dos cristais. Esses dados tornaram a

* N. de R.T.: Nicolau Steno fez uma das mais importantes descobertas geológicas. Estabeleceu, a partir de seus estudos financiados pelo Duque Ferdinando, Florença (Itália), o princípio estratigráfico de que os estratos sobrepostos são mais recentes que os sotopostos. Assim, abriu o caminho para desvendar o tempo geológico e a possibilidade de narrar a História da Terra a partir do registro das rochas e não mais por meio de mitos e lendas.

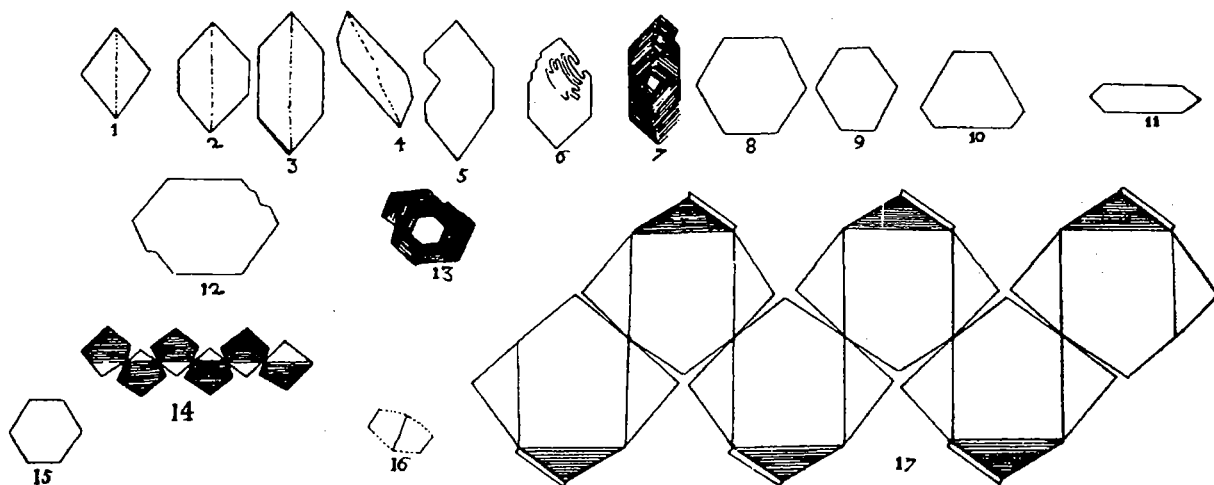



FIGURA 1.12 Desenhos de Steno de vários cristais de quartzo e hematita, ilustrando a regularidade dos ângulos entre os cristais de diferentes hábitos ou formas. (De Schaafkranovski, J.J. 1971. *Die Kristallographischen Entdeckungen N. Stenens*, In: *Steno as Geologist*. Odense University Press.)

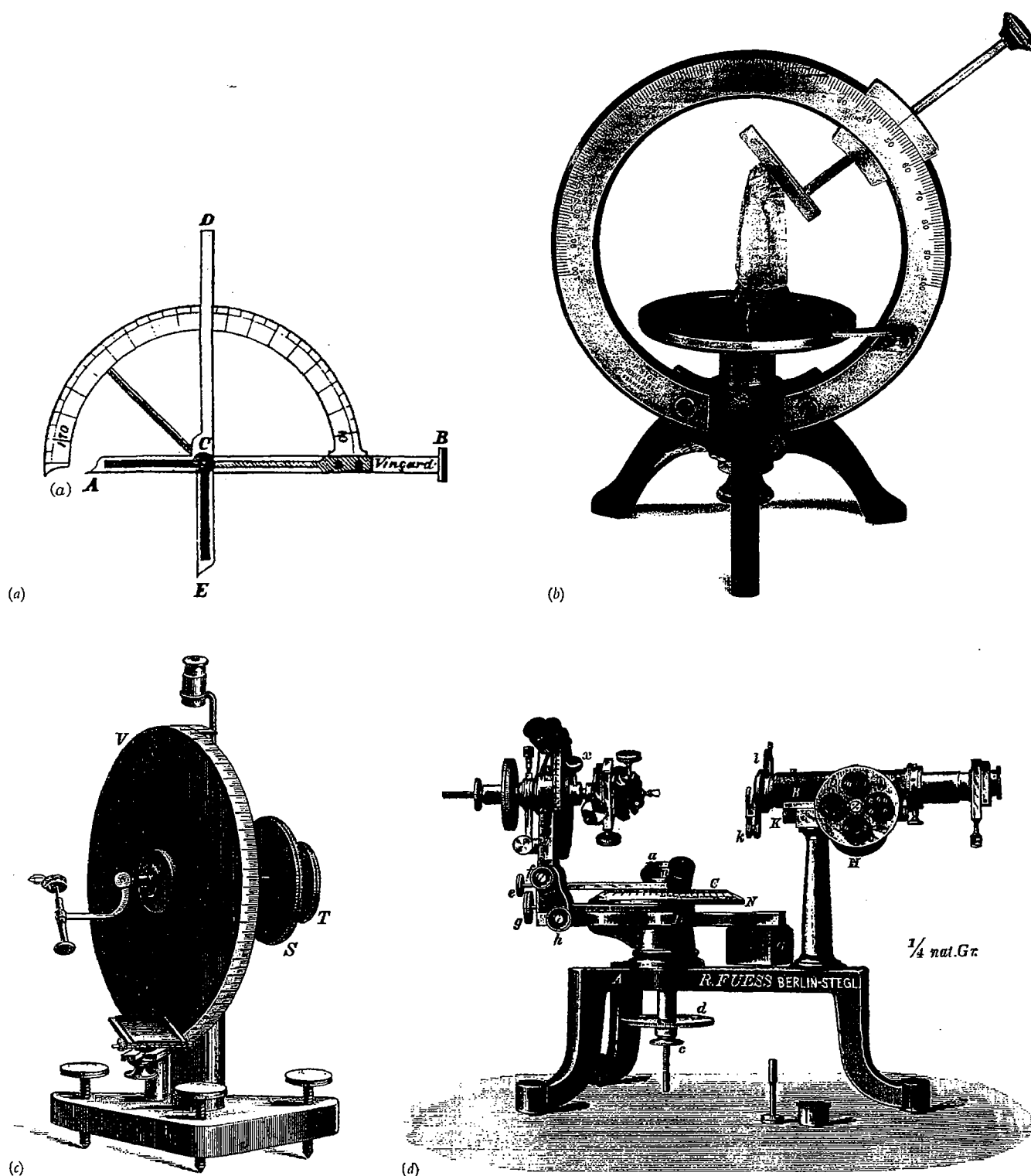



FIGURA 1.13 Exemplos de instrumentos utilizados para medir os ângulos entre as faces dos cristais. (a) Goniômetro de contato do tipo Carangeot, feito de latão. Este foi utilizado na Universidade de Harvard em 1797 (ver Frondel, 1983). (b) Um goniômetro de contato com dois círculos baseado em um projeto feito em 1896 por Victor Goldschmidt. (c) Um dos primeiros goniômetros de reflexão de um círculo, como inventado por W. H. Wollaston, em 1809. (De Tschermak, G. e Becke, F. 1921. *Lehrbuch der Mineralogie.* Hölder-Pichler-Tempsky, Viena.) (d) Um goniômetro de reflexão com dois círculos desenvolvido na segunda metade do século XIX. (De Groth,P. 1895. *Physikalische Krystallographie.* Leipzig.)

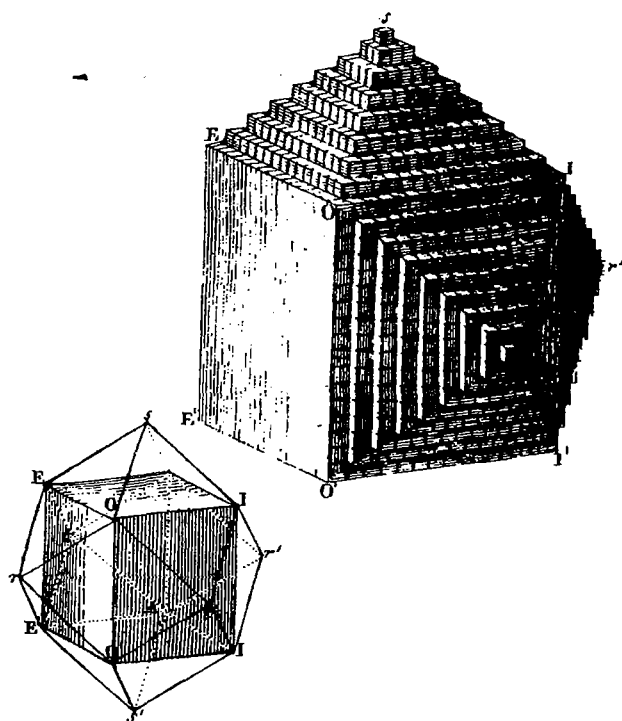



FIGURA 1.14 Ilustração do conceito desenvolvido por R. J. Haüy [1743-1826] dos ínfimos blocos componentes idênticos subjacentes à forma externa dos cristais. Nesta figura, está mostrado o desenvolvimento de um dodecaedro de granada. (De Marr, G. M. 1970. *Geschichte der Kristallkunde*. Reimpresso por Sandig, Walluf, Alemanha.)

FIGURA 1.15 Microscópio de luz polarizada da metade do século XIX. (De Tschermak, G. e Becke, F. 1921. *Lehrbuch der Mineralogie*. Hölder-Pichler-Tempsky, Viena.)

cristalografia uma ciência exata. Entre 1779 e 1848, Berzelius, um químico sueco, e seus alunos estudaram a química dos minerais e desenvolveram os princípios de atual classificação química dos minerais.

Em 1815, o naturalista francês Cordier (cujo legado à mineralogia é honrado pelo nome do mineral cordierita) investigou, sob o microscópio, fragmentos de minerais triturados imersos em água. Esse *método de imersão* revelou-se uma importante técnica para o estudo das propriedades ópticas dos fragmentos minerais (ver Capítulo 13). A utilidade do microscópio para o estudo dos minerais foi grandemente aumentada pela invenção de dispositivos de luz polarizada que permitiram o estudo sistemático do comportamento das propriedades ópticas em substâncias cristalinas (em 1828, pelo escocês Wiliam Nicol). O microscópio de luz polarizada tornou-se, e ainda é, um poderoso instrumento para determinação nos estudos mineralógicos. Um modelo antigo está ilustrado na Fig. 1.15. Na segunda metade do século XIX, Fedorov, Schoenflies e Barlow, cada qual trabalhando independentemente, chegaram às mesmas conclusões, e simultaneamente desenvolveram teorias para a simetria interna (referida no Capítulo 7) e a ordem dentro dos cristais. Esse trabalho tornou-se a base para ulteriores estudos em cristalografia com uso de raios X (Capítulo 14).

A descoberta de maior alcance do século XX em relação aos minerais deve ser atribuída a Max von Laue* (University of Munich, Alemanha) por desenvolver uma técnica para obtenção de imagem do arranjo atômico ordenado de materiais cristalinos. Em 1912, depois da descoberta dos raios X por Wilhelm Comrad Roentgen em 1895, um experimento, sugerido por von Laue, foi realizado por Friedrich e Knipping. Esse experimento demonstrou que os cristais poderiam difratar os raios. Para difratar raios X, os materiais precisam ter uma estrutura ordenada e repetitiva. Assim, pela primeira vez, foi provado que existia um arranjo regular e ordenado de átomos em um material cristalino. Quase imediatamente depois, a difração de raios X tornou-se um poderoso método para o estudo dos minerais ede todas as demais substâncias cristalinas (discutido em detalhe no Capítulo 14). Em 1914, as primeiras determinações da estrutura cristalina foram publicadas por W. H. Bragg e W. L. Bra-

* N. de R.T.: Max von Laue (1879-1960), nascido em Pfaffendorf, Alemanha, ganhou o Prêmio Nobel de Física, em 1914, pela descoberta da difração dos raios X em cristais. Criou as bases da cristalografia e da espectroscopia com raios X.

gg (uma equipe de pai e filho) na Inglaterra. Os modernos equipamentos de difração de raios X e algoritmos computadorizados tornaram possível a aquisição relativamente rápida de dados necessários para determinar estruturas cristalinas altamente complexas.

O advento da microssonda eletrônica no início da década de 1960 trouxe um poderoso instrumento para a análise química *in situ* de minerais, compostos sintéticos e vidros na escala do micrômetro. A microssonda eletrônica é hoje utilizada rotineiramente para a determinação da composição química de minerais. No começo dos anos 1970, outro instrumento de feixes eletrônicos, o microscópio eletrônico de transmissão (MET), foi desenvolvido, podendo aumentar a arquitetura interna dos minerais em muitos milhões de vezes. Microscópios desse tipo produziram imagens visualmente elegantes e impressionantes das estruturas atômicas. A microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (METAR) permite o estudo de materiais cristalinos com resoluções próximas da escala de comprimentos atômicos (P. R. Buseck, 1983) e, além disso, ilustra que muitos minerais têm arranjos estruturais internos extensos e perfeitamente repetitivos. Um exemplo de tais estruturas "perfeitas" é ilustrado pela imagem do METAR na Fig. 1.16 referente a um mineral quimicamente complexo, a turmalina (cuja fotografia de uma seção delgada foi utilizada na capa deste livro). Novos instrumentos permitem-nos ver imagens da superfície de materiais (ver a ilustração que abre o Capítulo 14) e revelam as estruturas em níveis escalares aproximadamente atômicos (ver a imagem de abertura do Capítulo 7). Para discussões adicionais acerca dessas técnicas analíticas, veja o Capítulo 14.

A Ciência dos Minerais foi, e continua sendo, influenciada por muitos cientistas a partir de diversos campos distintos. Pelo fato de ser difícil dizer quais contribuições para a ciência da mineralogia provaram ser as mais definitivas e importantes, uma lista de proeminentes mineralogistas que receberam a prestigiosa Medalha Roebling, outorgada anualmente pela Sociedade de Mineralogia da América pelas relevantes contribuições prestadas à ciência dos minerais, é apresentada no Apêndice 1.

FIGURA 1.16 Imagem da estrutura de uma turmalina obtida em um microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução (METAR). Esse mineral ilustra também a capa deste livro. (De: Iijima, S., Cowley, J. M., e Donnay, G. 1973. High-resolution electron micrscopy of tourmaline crystals. *Tschermaks Minealogische Perographische Mitteilungen*, 20: 216-24.) As áreas brancas da imagem correspondem a regiões de baixa densidade eletrônica da turmalina. O padrão de "margarida" de seis pétalas é a imagem dos anéis hexagonais de Si_6O_{18} da turmalina; um desses hexágonos está esquematicamente desenhado em preto no canto superior esquerdo (compare com a Fig. 18.14a). A barra da escala representa 150 nm.

Os minerais em nossas vidas

Os minerais são a matéria-prima que dão o suporte a grande parte do desenvolvimento tecnológico e da produção econômica da sociedade. Os minerais sempre desempenharam um papel importante no modo e no padrão de vida do ser humano. As idades do desenvolvimento da humanidade são nomeadas de acordo com os materiais utilizados em cada período histórico, como Idade da Pedra, do Bronze, do Ferro, e cada qual repousa sobre os minerais desses materiais. Sílex e pirita, dois minerais, foram primeiro utilizados para fazer fogo.

Com o avanço de cada século, os minerais tornaram-se cada vez mais importantes, e hoje dependemos deles de incontáveis maneiras – desde a construção de arranha-céus até a fabricação de computadores e fitas adesivas de vinil prateado. A civilização moderna é dependente e necessita do uso prodigioso de minerais. Poucos minerais, como talco, halita (sal) e enxofre, são utilizados praticamente como são extraídos. A maior parte dos minerais são processados para a obtenção de um material passível de uso. Esse material é, então, adicionado a outros constituintes para resultar em produtos como chapas de alumínio, tijolos, vidro, cimento, revestimento, areia sanitária para gatos ou papel (Fig. 1.17). Uma quantidade de metais, que vai desde o molibdênio, ferro e titânio até o ouro, são incorporadas a uma ampla variedade de produtos, tais como lubrificantes, aviões, aço ou bicicletas de montanha (ver Fig. 1.2). Minérios metálicos e minerais industriais são minerados em todos os continentes, exceto na Antártida, desde que os minerais procurados estejam suficientemente concentrados para tornar a extração economicamente viável.

FIGURA 1.17 Os minerais são encontrados em produtos utilizados diariamente, alguns dos quais são mostrados aqui. Tais minerais incluem, da esquerda para a direita na primeira fila, cobre (para redes elétricas), zeólitas (branca – como absorvente em areia sanitária para gatos), rutilo (pequeno bloco preto – como agente de coloração em balas confeitadas, creme dental) e argilominerais (grande bloco branco no centro – como revestimento em papel couchê, desodorante). A bauxita é fonte de alumínio usado para fabricação de chapas; halita (NaCl) é o mesmo que sal de cozinha.

Média anual do uso de minerais nos Estados Unidos da América

De acordo com o Ministério de Minas dos Estados Unidos (publicado em *Geotimes*, 1989, v.34, p. 19), "Por ano, cada norte-americano precisa de 18.143,60 kg de novos minerais. Para esse nível de consumo, em média, estima-se que um recém-nascido precisará, ao longo de sua vida, de 360,58 kg de chumbo (principalmente para baterias, solda e componentes eletrônicos); 343,34 de zinco (em ligas de cobre para produção de latão, para galvanizar o aço e como compostos químicos em borrachas e tintas); 680,34 de cobre (predominantemente usado em motores elétricos, geradores, equipamentos de comunicação e escrita); 1.629,64 de alumínio (para toda sorte de coisas, como chapas de alumínio, canecas, cadeiras de praia dobráveis e aeronaves); 14.831 kg de ferro (para utensílios domésticos, automóveis, navios e grandes edificações); 12.796 kg de sal (para cozinhar, remover a neve nas rodovias e detergentes); 561.553,08 kg de pedra, areia, cascalho e cimento (para construção de rodovias, casas, escolas, escritórios e fábricas)". Pelo fato da Terra ter um limitado suprimento desses materiais, uma convenção internacional para reciclá-los e reutilizá-los faz-se necessária para diminuir consideravelmente as estimativas acima antes que o estoque natural seja exaurido.

Nomeando minerais

Em sua maior parte, os minerais são normalmente *classificados* a partir de seu constituinte químico principal, seja ele um *ânion* ou um *complexo aniônico*. Por exemplo, classificar com base nos arranjos minerais de *ânions* em óxidos, sulfetos e halogeneto, enquanto um *complexo aniônico* dominante resulta em grupos de silicatos, carbonatos e fosfatos. Isso é particularmente conveniente porque a maioria dos minerais contém somente um ânion principal. Consequentemente, a descrição cuidadosa e a identificação de novos minerais requerem a definição química e da estrutura cristalina. (Técnicas para obter esses dados são abordadas no Capítulo 14.)

Por outro lado, o *nome* dos minerais não é baseado em tal lógica do esquema químico, ele resulta de uma variedade de fontes. Os minerais podem ter seus nomes dados em função de alguma propriedade física ou aspecto químico, ou podem ser nomeados segundo a localidade, uma personalidade pública, um mineralogista, ou praticamente qualquer outro atributo considerado apropriado (ver exemplos que se seguem). Tipicamente, dá-se o nome de um mineral de acordo com o nome da pessoa que primeiro o descobriu e descreveu suas propriedades.

Alguns exemplos de nomes de minerais e suas derivações são apresentados a seguir.

Albita, $NaAlSi_3O_8$, do latim *albus* ("branco"), em alusão a sua cor.

Rodocrosita, $MnCO_3$, do grego *rhódom* ("rosa"), em referência a sua cor rosa característica.

Cromita, $FeCr_2O_4$, devido à presença de grande cromo no mineral.

Magnetita, Fe_3O_4, relativo a suas propriedades magnéticas.

Pirita, FeS_2, do grego *pyros* ("fogo"), porque faísca quando atritada com outro mineral.

Franklinita, $ZnFe_2O_4$, de acordo com a localidade, Franklin, Nova Jersey (EUA), onde ocorre como mineral com zinco dominante.

Sillimanita, Al_2SiO_5, em alusão ao professor Benjamin Silliman [1779-1864], da Universidade de Yale (EUA).

Estaurolita, $Fe_{3-4}Al_{18}Si_8O_{48}H_{2-4}$, do grego *stauros* ("cruz"), pois apresenta cristais tipicamente cruzados (maclas).

Atualmente, um comitê internacional, a Comission on New Minerals and Mineral Names of the International Mineralogical Association* (IMA-CNMMN), revisa todas as descrições de novos minerais e julga a adequação do nome proposto, bem como a caracterização científica das espécies minerais recém descobertas. Essa comissão mantém um site cuja situação nomenclatural dos minerais é registrada (dadas as possíveis mudanças do endereço eletrônico, procure por IMA-CNMMN). O livro *Fleischer's Glossary of Minerals Species* (editado em 2004 por Mandarino e Back) lista cerca de

* N. de R. T.: Em português, Comissão para Novos Minerais e Nomes de Minerais da Associação Internacional de Mineralogia.

4.000 verbetes válidos ou provavelmente válidos como espécies minerais. Este livro utiliza os nomes de acordo com aquele glossário. Uma lista alfabética com cerca de 3.800 espécies minerais é apresentada pela *Encyclopedia of Mineral Names** (Blackburn e Dennen, 1997) e descreve a origem dos nomes dos minerais.

Referências e literatura sobre Mineralogia

O primeiro livro abrangente de mineralogia em inglês foi *A System of Mineralogy* escrito por James D. Dana em 1837**. Desde então, por meio de subsequentes revisões, tornou-se um trabalho de referência padrão. A última edição completa (a sexta) foi publicada em 1892, com suplementos em 1899, 1909 e 1915. Partes de uma sétima edição, conhecida como *Dana's System of Mineralogy*, foram publicadas em três volumes separados em 1944, 1951 e 1962. Os dois primeiros volumes abrangem os minerais não silicatos e o último engloba a sílica (quartzo e seus polimorfos). Uma referência mais recente é o livro em cinco volumes intitulado *Rock-Forming Minerals*, de W. A. Deer, R. A. Howie e J. Zussman, publicado em 1962. Desde então, oito volumes completamente revisados foram publicados nessa série em diferentes anos (veja a lista de referências no final deste capítulo). O tratamento das propriedades físicas de todos os minerais no livro *Dana's System* é exaustivo. Entretanto, o livro *Rock-Forming Minerals* tem uma abrangência mais tópica e detalhada na área da química, estrutura e estudos experimentais, mas é essencialmente restrita aos minerais formadores de rochas. Outra referência bastante útil sobre a química e nomenclatura de minerais é o livro *Structure Mineralogical Tables* (H. Strunz e E. H. Nickel, 2001). Uma tabulação muito útil de dados sobre os minerais pode ser encontrada no conjunto de quatro volumes intitulado *Handbook of Mineralogy* (de J. Anthony *et al.*). Um tratamento profundo de temas tópicos em mineralogia é oferecido em *Reviews in Mineralogy* (e *Reviews in Mineralogy and Geochemestry*), volumes 1 a 60, publicados pela Minerological Society of America.

Explanações mais aprofundadas em Ciência dos Minerais são encontradas em trabalhos publicados em revistas científicas. As revistas de mineralogia de mais ampla circulação são a *American Mineralogist*, publicada pela Sociedade de Mineralogia da América; *The Canadian Mineralogist*, publicada pela Associação de Mineralogia do Canadá; e *Mineralogical Magazine*, publicada pela Sociedade de Mineralogia da Grã-Bretanha. O *European Journal of Mineralogy* é uma publicação unificada das sociedades de mineralogia da Alemanha, França e Itália. Muitas outras publicações abrangendo petrologia e ciência dos materiais também incluem tópicos em ciência dos minerais. As revistas *The Mineralogical Record* e *Rocks and Minerals* são dedicadas aos temas mineralógicos frequentemente mais dirigidos a amadores ou colecionadores de minerais do que àqueles encontrados nos veículos anteriormente listados.

* N. de R.T.: Atualizações da *Encyclopedia of Mineral Names*, publicada pelos professores W.H. Blackburn e W.H. Dennen em 1997 (Volume 1, 368 pp., pela *Mineralogical Association of Canada*, ISBN: 0-921294-45-x) podem ser encontradas no site http://www.mineralogicalassociation.ca/index.php?p=51.

** N. de R.T.: No Brasil, um dos primeiros livros de mineralogia publicados foi uma tradução da terceira edição do francês *Compêndio de Mineralogia*, de A. de Lapparent.

Próximos passos

Nos próximos capítulos deste livro, você descobrirá o mundo dos minerais: suas propriedades, seus usos e como eles estão relacionados com a Terra e com nossa vida cotidiana. O conhecimento sobre os minerais pode ajudá-lo a tomar decisões bem informadas sobre muitas facetas da vida, desde a aquisição de uma gema mineral até a compra de uma casa. Além disso, você aprenderá sobre os blocos constituintes fundamentais dos minerais, como eles estão arranjados e como seu arranjo atômico está evidenciado em sua forma externa e respectivas propriedades resultantes. Uma vez que essas questões básicas forem dominadas, a identificação dos minerais advém como consequência.

Trabalhos de referência na padronização mineralógica e leituras adicionais

Anthony, J.W., Bideaux, R.A., Bladh, K.W., Nichols, M.C. 1990-2000. *Handbook of mineralogy*. Vol. 1, *Elements, sulfides, sulfosalts*, 1990. Vol. 2, Silica, silicates, 1995. Vol. 3, *Halides, hydroxides, oxides*, 1997. Vol. 4, *Arsenates, phosphates and vanadates*, 2000. Mineral Data Publishing, Tucson, Arizona. www.minsocam.org

Blackburn, W.H., Dennen, W.H. 1997. *Encyclopedia of mineral names*. The Canadian Mineralogist, Special Publication 1.

Dana, J.D. 1937. *A system mineralogy*. Wiley, Nova York.

Dana, J.D. 1944-62. *Dana's system of mineralogy*. [Reescrita por C. Palache, H. Berman e C. Frondel], 7ed., 3 v. Wiley, Nova York.

Deer, W.A., Howie, R.A., Zussman, J. 1962. *Rock-forming minerals*. 5 vols. Wiley, Nova York. Oito volumes completamente revisados (1A, 1B, 2A, 2B, 3A, 4A, 4B e 5B) foram publicados desde 1962 e estão disponíveis na *Geological Society*, Londres, Grã-Bretanha.

Gaines, R.B., Skinner, H.C.W, Foord, E.E., Mason, B., Rosenzweig, A. 1997. *Dana's new mineralogy*. Wiley, Nova York.

Mandarino, J.A., Back, M.E. 2004. *Fleischer's glossary of mineral species 2004*. The Mineralogical Record Inc., Tucson, Arizona.

Nickel, E.H., Nichols, M.C. 1991. *Mineral reference manual*. Van Nostrand Reinhold, Nova York.

Reviews in Mineralogy and Geochemistry. 1974-2006, 60 vols. Mineralogical Society of America, Washington, D.C.

Strunz, H., Nickel, E.H. 2001. *Strunz mineralogical tables*. 9ed. E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart.

Textos históricos e sobre história da mineralogia

Agricola, G. 1950. *De Re Metallica*. [Traduzido do latim, 1ed., 1556, por Hebert C. Hoover e Lou H. Hoover]. Dover Publications, Nova York.

Ford, W.E. 1918. The growth of mineralogy from 1818 to 1918. *American Journal of Science*, 46: 240-4.

Frondel, C. 1983. An overview of crystallography in North America. In: McLachlan, D., Glusker, J.P. 1983. *Crystallography in North America*. American Crystallographic Association, Nova York, pp. 1-24.

Greene, F.C., Burke, J.G. 1978. The science of minerals in the age of Jefferson. *American Philosophical Society*, 68 (4):113.

Hazen, R.M. 1984. Mineralogy: a historical review. *Journal of geological education*, 32:288-98.

Knopf, A. 1941. Petrology. In: *Geology 1888-1938*. Geological Society of America, volume especial do 50° Aniversário, pp. 333-64.

Kraus, E.H. 1941. Mineralogy. In: *Geology 1888-1938*. Geological Society of America, volume especial do 50° Aniversário, pp. 307-32

Pirsson, L.V. 1918. The rise of petrology as a science. *American Journal of Science*, 46:222-40.

Geologia econômica/recursos naturais

Cameron, E.G. 1986. At the crossroads: the mineral problems of the United States. Wiley, Nova York.

Carr, D.C. (ed.). 1994. Industrial minerals and rocks. 6ed. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc., Littleton, Colorado.

Chang, L.L.Y. 2002. Industrial mineralogy. Prentice Hall, Upper Saddle River, Nova Jersey.

Evans, A.M. 1987. *Introduction to ore geology*. 2ed. Blackwell Scientific Publications, London.

Guilbert, K.M., Park Jr., C.F. 1986. *The geology of ore deposits*. W.H. Freeman, Nova York.

Kessler, S.E. 1994. *Mineral resources, economics, and the environment*. Prentice Hall, Upper Saddle River, Nova Jersey.

U.S. Bureau of Mines. [vários anos]. *Minerals yearbook*. U.S. Government Printing Office, Washington, D.C.

Referências adicionais

Banfield, J.F., Nealson, K.H. (ed.). 1997. Geomicrobiology: Interactions between rocks and minerals. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry 44*. Mineralogical Society of America, Washington D.C.

Buseck, P.R. 1983. Electron microscopy of minerals. *American Scientist*, 71(2):175-85.

Dove, P.M., DeYoreo, J.J., Weiner, S. (eds.). 2003. *Biomineralization. Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 54. Mineralogical Society of America, Washington D.C.

Ewing, R.C., Weber, W.J., Lian, J. 2004. Nuclear waste disposal-pyrochlore (A(2)B(2)O(7)): nuclear waste form for the immobilization of plutonium and "minor" actinides. *Journal of Applied Physics*, 95:5.449-71.

Gibson, R.I. 1974. Descriptive human pathological mineralogy. *American Mineralogist*, 59:1.177-82.

Hawthorne, F.C. 1993. Minerals, mineralogy, and mineralogists: past, present, and future. *The Canadian Mineralogist*, 31:253-96.

Hemley, R.J. 1999. Mineralogy at the crossroads. *Science*, 285:1.026-27.

Hemley, R.J. (ed.). 1998. *Ultrahigh-pressure mineralogy: physics and chemistry of the Earth's deep interior. Reviews in Mineralogy*, 37. Mineralogical Society of America, Washington D.C.

Hochella Jr., M.F., White, A.F. (eds.). 1990. *Mineral-water interface geochemistry. Reviews in Mineralogy*, 23. Mineralogical Society of America, Washington D.C.

Hochella Jr., M.F. 2002. Sustaining Earth: thoughts on the present and future roles of mineralogy in environmental science. *Mineralogical Magazine*, 66:627-52.

Hochella Jr., M.F. 2006. The case for nanogeoscience: why it Will be the centerpiece of geoscience research of the future (abstract). *NNIN Conference on Nanoscale Processes in the Earth and Planetary Sciences*, Albuquerque, Novo Mexico, 25.

Lowenstam, H.A. 1981. Minerals formed by organism. *Science*, 211: 1.126-31.

Nickel, E.J. 1995. The definition of a mineral. *The Canadian Mineralogist*, 33:689-90.

Papike, J.J. (ed.). 1998. *Planetary minerals. Reviews in Mineralogy*, 36. Mineralogical Society of America, Washington D.C.

Leituras sugeridas em português

ALLÈGRE, C. 1987. *Da Pedra à Estrela*. Lisboa, Dom Quixote. 261 p.

ALLÈGRE, C. 1988. *A Espuma da Terra*. Lisboa, Gradiva. 399 pp.

ALLÈGRE, C. 1992. *Introdução a uma história natural. Do big bang ao desaparecimento do homem*. Lisboa: Editorial Teorema, Lda.. 259 p.

SERRES, M. (Dir.). 1996. *Elementos para uma história das Ciências; III. Da nova geologia ao computador*. Lisboa, Terramar. pp. 7-27

GOHAU, G. 1987. *História da Geologia*. Mem Martins, Europa-América.

GOULD, S.J. 1991. *Seta do Tempo, ciclo do Tempo*. São Paulo, Companhia das letras.

CAPÍTULO

2

Propriedades Físicas dos Minerais

Prata, Ag. Este espécime tem um hábito curvado, na forma de arame. É também mole, maleável e séctil. Essas propriedades físicas são exclusivas de uma série de metais nativos, tais como ouro, prata e cobre. O espécime tem 12,7cm de altura. De Kongsberg, Noruega. (Fotografia cortesia de Sturat e Donna Wilensky, Wilesnky Fine Minerals, Wurtsboro, NY.)

As propriedades físicas dos minerais são expressões de sua composição interna, especialmente de sua estrutura e composição química. Pelo fato dessas propriedades serem características de cada tipo de mineral, diferentes amostras de uma mesma espécie devem apresentar propriedades físicas semelhantes, as quais podem ser utilizadas para determinar a sua identidade. Essas características físicas podem também tornar muitos minerais valiosos: minerais moles podem ser lubrificantes, minerais duros, abrasivos. Este capítulo descreve diversas propriedades físicas importantes dos minerais e delineia testes diagnósticos simples que podem ser usados para a identificação deles. Construídos sobre esses fundamentos, os capítulos posteriores examinam os minerais na escala atômica para a compreensão sobre as origens dessas propriedades.

O estudo dos minerais em amostra de mão é observacional. O primeiro passo para identificar e estudar minerais é a inspeção visual de amostras de mão. Como as propriedades externas de um mineral são um reflexo de suas propriedades atômicas, isso é, sua química e estrutura, alguns poucos testes determinativos nestas amostras irão provavelmente levar você a uma correta identificação de um mineral sob estudo. Em capítulos subsequentes, estudaremos minerais na escala atômica para entender a origem dessas propriedades.

Nos Capítulos 15, 16, 17 e 19, propriedades minerais são agrupadas de acordo com aparência (forma cristalina, hábito), interação com a luz (brilho, cor, cor de traço, luminescência), propriedades mecânicas (dureza, tenacidade, clivagem, fratura e partição), massa (peso específico e densidade relativa) e outras propriedades úteis (magnetismo, radioatividade, reatividade a ácido, etc.). Exemplos de muitas propriedades físicas são mostradas em fotografias coloridas dos minerais, Estampas I-XII.

FIGURA 2.1 Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de três cristais belamente formados da analcima, $NaAlSi_2O_6{\cdot}H_2O$, de Ísquia, Itália. Cada mineral exibe uma forma simples, um trapezoedro que reflete a alta simetria própria de sistema isométrico. O trapezoedro é composto por 24 faces na forma de trapézios. (De Gottari, G. e E. Galli. 1985. *Natural zeolites*. Springer-Verlag, New York; com permissão.)

Forma cristalina

Um dos aspectos mais agradáveis de espécimes minerais bem desenvolvidos são suas ocorrências em cristais ou grupos de cristais. Tais cristais têm superfícies planas lisas que assumem formas geométricas como uma tetraedro, octaedro ou um cubo (Figs. 2.1 e 2.2). Quando a aparência externa de um mineral assume uma forma geométrica regular, ela é referida como sua **forma cristalina**. As formas cristalinas podem ser utilizadas como uma propriedade física diagnóstica pois a forma externa é a expressão da organização interna do arranjo atômico ordenado. Por exemplo, granadas cristalizam na forma de um dodecaedro, consistindo em 12 planos na forma de diamante (Fig. 2.2a; Estampa IV, nº 7), enquanto a pirita pode formar cubos ou cristais com 12 planos lisos com cinco arestas (Fig. 2.2b). Essas formas também são ferramentas descritivas e determinativas úteis. O Capítulo 6 fornece uma discussão mais detalhada de *formas*, uma vez que elas estão relacionadas à cristalografia. Se um espécime mineral exibe formas cristalinas bem desenvolvidas, nomes de formas geométricas são utilizados para descrever a aparência externa do mineral. Por exemplo (veja também Figs. 2.2 e 2.3):

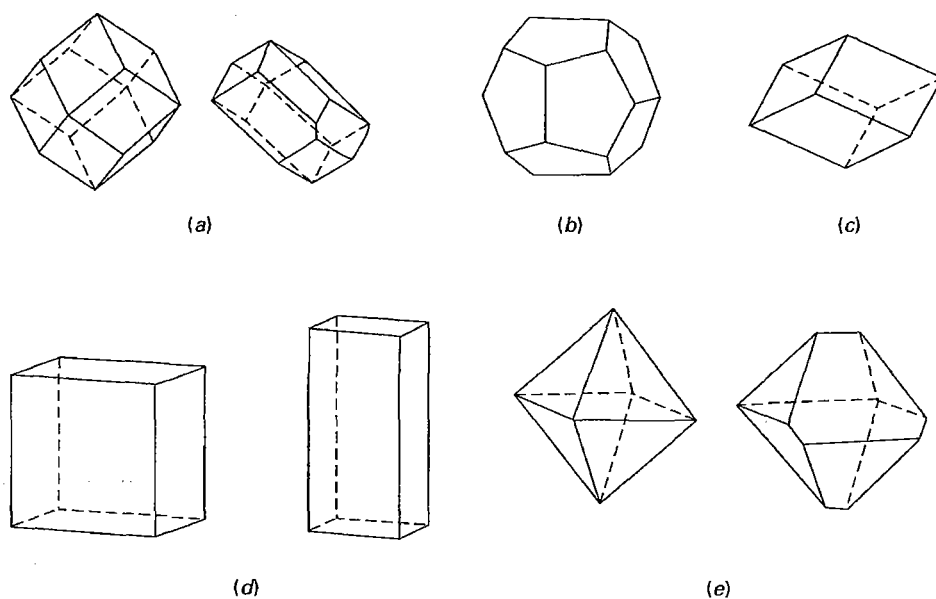



FIGURA 2.2 Exemplos de formas cristalinas perfeitas e distorcidas que exibem figuras cristalinas diagnósticas. (a) Dodecaedro e dodecaedro malformado. (b) Piritoedro. (c) Romboedro. (d) Cubo perfeito e malformado. (e) Octaedro perfeito e malformado.

prismático – para um mineral com uma dimensão mais longa que as outras duas (Estampa III, nº 8)

romboédrico – com forma externa de um romboedro (Estampa III, nºs 6, 7)

cúbico – com forma externa de um cubo (Estampa I, nº8; Estampa III, nºs 4, 5)

octaédrico – com forma externa de um octaedro (Estampa I, nº 5; Estampa III, nºs 1, 5)

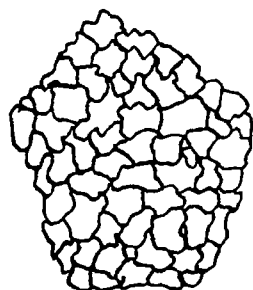
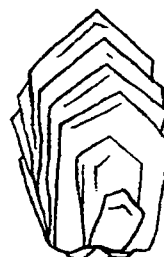
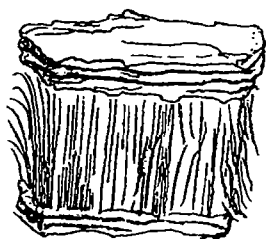
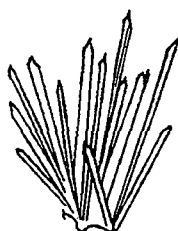
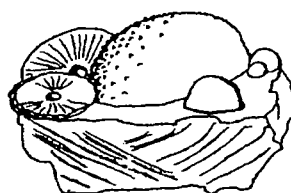
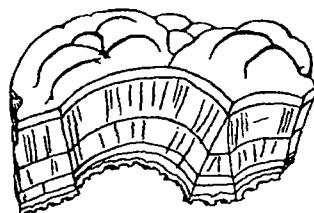
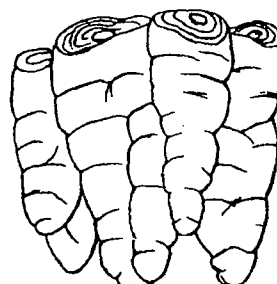
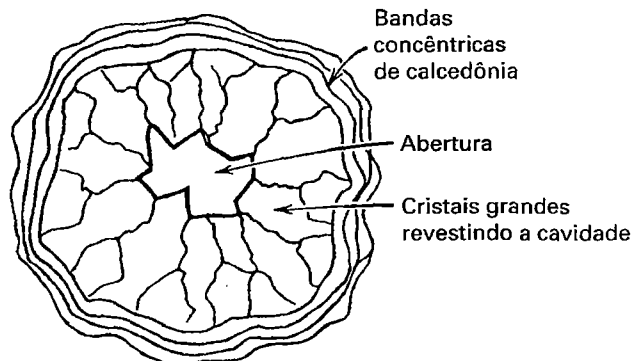
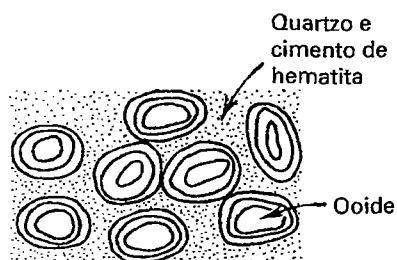



FIGURA 2.3 Alguns hábitos comuns de minerais. (Adaptado de Klein, C. 2008. *Minerals and rocks: Exercises in crystal and mineral chemistry, crystallography, X-ray powder diffraction, mineral and rock identification, and ore mineralogy*. 3rd. ed. Wiley, New York. Originalmente modificado a partir de Sinkankas. 1964. *Mineralogy*. Van Nostrand Reinhold, New York, 94.)

Por outro lado, o **hábito mineral** é a forma geral de um mineral, que também inclui irregularidades devido ao crescimento (Capítulo 10). A maioria dos cristais naturais tende a ser malformado, de modo que formas geométricas bem definidas raramente são encontradas (cf. Figs. 2.2 e 2.3).

A qualidade do desenvolvimento dos planos externos (ou faces) é descrita por três termos.

Euédrico*: descreve um mineral completamente delimitado por faces cristalinas (bem formadas); do radical grego *eu*, significando bom, e *hédra*, significando plano (Estampa I, nº 4; Estampa IV, nº 8; Estampa V, nº 3; Estampa VI, nº 1).

Subédrico**: descreve um cristal ou grão mineral parcialmente delimitado por faces cristalinas e parcialmente por superfícies irregulares; do radical latino *sub*, significando menos que (Estampa I, nº 3; Estampa VII, nº 4).

Anédrico***: descreve um mineral que carece de faces cristalinas e que pode exibir superfícies arredondadas ou irregulares, do radical grego *a(n)*, significando sem (Estampa IV, nºs 1, 5).

Essas qualidades são um reflexo do espaço que estava disponível para o cristal durante o tempo de seu crescimento. Caso não exista interferência de outros minerais enquanto o mineral está crescendo, então ele pode ser *euédrico*. Desenhos de minerais neste texto são de cristais euédricos. Minerais que são intercrescidos, por exemplo, em rochas, tendem a ser *agregados* de muitos grãos pequenos, com cristais variando de euédrico a anédrico. Tais ocorrências são tradicionalmente descritas pelos termos que se relacionam a sua aparência geral (na Tabela 2.1), ou sua *morfologia* (ver também Figs. 2.3, 2.4).

FIGURA 2.4 Hematita reniforme, Cumbria, Inglaterra (Museu de Mineralogia de Harvard).

* N. de R.T.: Sinônimo de idiomórfico e antomórfico.

** N. de R.T.: Também chamado de hipidiomórfico e hipautomórfico.

*** N. de R.T.: Diz-se igualmente alotrimórfico, anidiomórfico e xenomórfico.

TABELA 2.1 Termos utilizados para descrever o hábito de cristais ou agregados de cristais

Maciço – um espécime mineral carecendo totalmente de faces cristalinas, frequentemente encontrado em minerais finamente granulados (veja também goethita).

Granular – grãos minerais de tamanho aproximadamente igual. O termo é principalmente aplicado a minerais cujo tamanho de grão varia de 2 a 10mm. Se os grãos individuais são maiores, o agregado é descrito como *granular grosso*; se são menores, ele é *granular fino* (Estampa IV, nº 6).

Compacto – um espécime de granulação tão fina que os grãos individuais não são óbvios aos olhos (como na caulinita; Estampa VII, nº 1).

Lamelar – um espécime formado de estampas, como as folhas em um livro (como na grafita, molibdenita; Estampa II, nº 5).

Micáceo – um mineral que se separa facilmente em placas finas (como na mica; Estampa VII, nºs 3-7).

Laminar – cristais individuais (ou grãos) que são achatados, cristais alongados (como na cianita, estibinita; Estampa II, nº 3).

Fibroso – grãos ou fibras muito finos, com aspecto de filamento flexível (como no crisotilo; Estampa VI, nº 9).

Acicular – um mineral com forma de agulha; do radical latino *acicula*, significando agulha (como na sillimanita; Estampa V, nº 1).

Radiado – um mineral no qual os grãos aciculares irradiam de um ponto central (como na wavellita e goethita; Estampa III, nº 3).

Dendrítico – um mineral exibindo um padrão ramificado como uma samambaia; do radical grego *déndron*, significando árvore (como nos óxidos de manganês).

Bandeado – um agregado de minerais no qual um mineral individual pode mostrar bandeamento fino e grosseiramente paralelo (como na malaquita bandeada), ou no qual um ou mais grãos minerais formam um intercrescimento finamente bandeado (como no chert e na hematita em formações ferríferas bandeadas).

Concêntrico – quando as bandas ou faixas são arranjadas concentricamente ao redor de um ou mais centros (como nas ágatas; Estampa VII, nº 9).

Botrioide* – quando um mineral aparece como um cacho de uvas; do radical grego *bóthion*, significando cacho ou agrupamento de uvas. Formas botrioides são comuns na smithsonita, calcedônia e prehnita.

Globular – uma superfície feita de pequenas esferas ou globos (como na smithsonita; apresentado na Estampa IV, nº 1).

Estalactítico – formado de pequenas estalatictas, que tem formas cônicas ou cilíndricas como é comum no teto de cavernas; da palavra grega *stalaktós*, significando gotejamento.

Geodo – uma cavidade de rocha forrada com matéria mineral, mas não completamente forrada. Geodos podem ser bandeados, como nas ágatas, contendo uma porção central preenchida com cristais euédricos projetando-se para o espaço aberto.

Oolítico – um espécime formado de oólitos, que são pequenos corpos acrescionários arredondados ou ovais e assemelhando-se com ova de peixe; da palavra grega *oón*, significando ovo. Essa aparência é comum em alguns espécimes ricos em ferro, formados por hematita, conhecidos como minério de ferro oolítico.

Pisolítico – formado de grãos do tamanho de ervilhas; da palavra grega *písos*, significando ervilha; tendo uma textura similar àquela de um agregado oolítico, mas com o tamanho de grão algo mais grosso. Bauxita, a maior fonte de minério de alumínio, é comumente pisolítica.

* N. de R. T.: Também conhecido como racemoso, botriomorfo e botrioidal.

Propriedades baseadas na interação com a luz

As propriedades de brilho, cor, traço e luminescência relacionam-se com o modo como a luz interage com um mineral. A luz pode ser espalhada, refletida, transmitida ou absorvida (Fig. 2.5). A magnitude relativa desses processos controla como nós percebemos, nos minerais, as propriedades relacionadas à luz. Brilho, cor e traço são facilmente observados e, em alguns casos, servem como critério diagnóstico. Uma discussão mais detalhada sobre cor, e as causas da cor nos minerais, segue no Capítulo 10.

Minerais são comumente descritos em termos da quantidade de luz que eles podem transmitir, ou **diafaneidade** (transparência), significando a qualidade da luz transmitida por um mineral. (Essa palavra origina-se da palavra grega *diaphanes*, significando transparente.)

Transparente descreve um mineral que transmite luz e através do qual um objeto pode ser visto. Quartzo e calcita são comumente transparentes, assim como a ulexita, apresentado na Fig. 1.6. A maioria das gemas são transparentes e podem ser avaliadas com base na qualidade de sua transparência (Estampas IX a XII).

Translúcido descreve um mineral capaz de transmitir luz difusamente, mas que não é transparente. Embora um mineral translúcido permita que a luz seja transmitida, ele não irá mostrar a forma de um objeto visto através dele. Algumas variedades de gipsita são translúcidas (Estampa III, nº 5).

Opaco descreve o mineral que é impenetrável à luz visível, mesmo nas suas bordas finas. A maioria dos minerais metálicos são opacos (Estampa I, nºs 3, 6, 8).

Brilho

Brilho refere-se à aparência geral da superfície de um mineral sob luz refletida. Existem dois tipos distintos de brilho: **metálico** e **não metálico. Metálico** é o de uma superfície metálica polida, tal como a aparência do cromo, aço, cobre e ouro (Estampa I, nºs 1-3, 8). Materiais com um brilho metálico refletem luz, como os metais, e são opacos à luz transmitida. Brilho **não metálico** é apresentado por muitos minerais que transmitem luz, ao menos através de suas bordas. Brilho não metálico varia grandemente em aparência, desde uma superfície vítrea polida até uma aparência terrosa embaçada (Estampa VII, nºs 8, 1, respectivamente). Minerais com brilho intermediário são denominados **submetálicos.** A Tabela 2.2 contém os brilhos de minerais não metálicos.

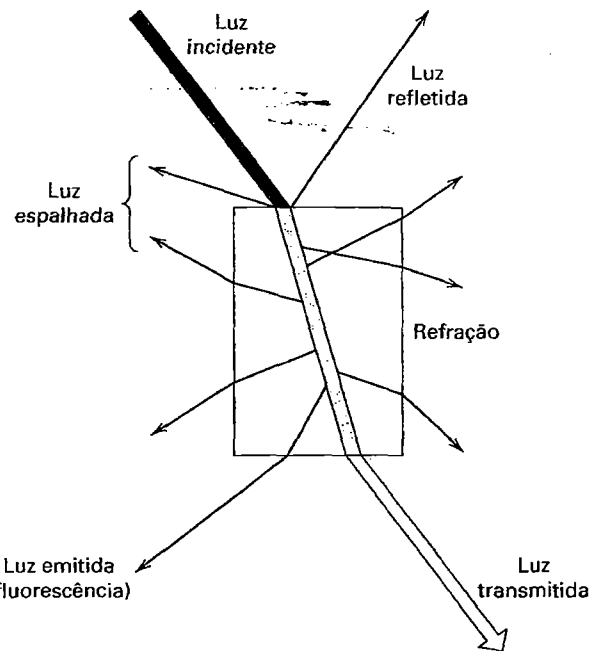



FIGURA 2.5 Interações da luz com os minerais. Brilho é uma combinação de luz espalhada e refletida e cor é luz transmitida. Alguma luz absorvida pode ser retransmitida (geralmente em comprimento de ondas longo) como fluorescência. (Adaptado de Nassau, K. 1980. The causes of color. *Scientific American*, 243: 124-156.)

TABELA 2.2 Termos utilizados para descrever o brilho de minerais não metálicos

Adamantino – parece ter o brilho de um diamante; da palavra grega *adamas*, significando diamante. É o brilho vivo apresentado por alguns minerais que também têm o índice de refração alto e, assim, refratam a luz fortemente, como o diamante (Estampa IX, nº 1). Outros exemplos são algumas granadas e o carbonato de chumbo, cerussita.

Vítreo – parece uma peça polida de vidro (como no quartzo, Estampa VII, nº 8, e na esmeralda, Estampa IX, nº 2).

Resinoso – parece uma peça de resina (como na esfarelita, Estampa I, nº 9).

Perolado – parece uma madrepérola com um brilho iridescente. É característico de superfícies minerais que são paralelas a planos de clivagem bem desenvolvidos (como no talco e na apofilita).

Untuoso* – mostra-se como se estivesse coberto com uma fina camada de óleo (como em alguns quartzos leitosos e nefelinas). Esse brilho resulta do espalhamento da luz por uma superfície microscopicamente áspera (ver halita, Estampa III, nº 4).

Sedoso – mostra-se como uma meada de seda ou peça de cetim (como na gipsita fibrosa). Esse brilho é característico de alguns minerais em agregados fibrosos.

Terroso – mostra-se embaçado (como no solo). É característico de agregados materiais de granulação muito fina (como na goethita e na limonita).

* N. de R. T.: Também denominado de graxo ou, menos preferível, gorduroso.

Cor

A cor de um mineral é facilmente observada. Para alguns minerais ela é uma característica diagnóstica e serve como uma propriedade distintiva. Muitas gemas são reconhecidas com base apenas na sua cor (Estampas IX a XII; Capítulos 10, 20). Em outros minerais, a cor é amplamente variável e não é confiável como uma propriedade diagnóstica. Essa discussão centra-se no uso da cor como um critério distintivo.

A cor está diretamente relacionada com a química e a estrutura dos minerais. *Quando o elemento químico causador da cor é essencial ao mineral, a cor pode ser usada como uma ferramenta diagnóstica*, porque tal mineral tem uma cor constante. Exemplos de minerais não metálicos com elementos essenciais que os colorem são enxofre (amarelo), malaquita (verde), azurita (azul), rodonita e rodocrosita (róseo-avermalhado a róseo) e turquesa (azul-esverdeado a verde-azulado). Uma discussão detalhada das causas da cor nos minerais é dada no Capítulo 10.

Para a maioria dos minerais com brilho metálico, a cor varia pouco e, em uma superfície recém-quebrada desses minerais, ela é diagnóstica. Todavia, muitos minerais metálicos tornam-se manchados com o tempo. As manchas embaçam a cor de alguns minerais e mudam a cor de outros. Por exemplo, a galena tem uma cor cinzenta do chumbo, azulada, brilhante numa superfície recém-exposta e torna-se um cinzento embaçado com a exposição ao ar. A bornita tem uma cor castanha do bronze quando recém-exposta, mas quando manchada, mostra iridescência metálica púrpura e azul. Essas e manchas diagnósticas e características dão à bornita seu apelido – minério pavão. Para identificação de minerais com brilho metálico, é importante ter uma superfície recém-exposta para comparar com a cor de uma superfície mais manchada.

Por outro lado, muitos minerais com brilho não metálico apresentam variação de cor. Para a maioria deles, a cor é uma característica útil, mas comumente não uma propriedade diagnóstica. A maioria dos minerais não metálicos tem, todavia, uma variação relativamente limitada de cores. Membros da série do feldspato plagioclásio variam de quase branco puro (albita) até cinzento-claro a cinzento-escuro (anortita). A maioria das granadas comuns mostra várias tonalidades de vermelho a vermelho-amarronzado a marrom (Estampa XI, nº 2). Membros do grupo dos piroxênios variam de quase branco a verde-claro (diopsídio; Estampa V, nº 8) até verde-escuro (henderbegita) a quase preto (augita; Estampa VI, nº 1). Além disso, muitos minerais mostram um espectro completo de cores, como a turmalina (transparente, róseo, azul, verde, amarelo, marrom e preto), e alguns exibem zonas de cor em um único cristal (Estampa X, nº 11). Um exemplo espetacular de tais zonas é a chamada turmalina melancia, por causa de sua semelhança com uma fatia de melancia, na qual o núcleo é róseo e circundado por bordas incolores e esverdeadas. A capa deste livro ilustra uma turmalina com bandas distintas de cor verde e rósea arranjadas em um padrão controlado cristalograficamente. Similarmente, gemas minerais, tais como coríndon (transparente, amarelo, laranja, vermelho, verde, azul, púrpura), berilo (vermelho, verde; Estampa XI, nº 8), quartzo (Estampa X, nºs 1 a 5) e várias outras, ocorrem em várias cores. As gemas recebem geralmente nomes varietais tais como safira (coríndon azul) ou rubi (coríndon vermelho), refletindo sua cor (Estampa IX, nºs 6 e 7).

Traço

O traço de um mineral é a cor do mineral finamente pulverizado em uma porcelana branca não vitrificada, denominada placa de traço. Um traço é comumente uma propriedade diagnóstica. Todavia, se o mineral tem uma dureza mais alta que a placa de traço (ao redor de 7; veja discussão sobre dureza mais adiante, neste capítulo), ele irá simplesmente riscar a placa de traço deixando um pó branco. O traço de um mineral permanece constante, mesmo se diferentes espécimes de um mesmo mineral possuem cores diferentes. Por exemplo, hematita cinzenta tem traço vermelho-acastanhado, assim como a hematita oolítica vermelha. O traço é especificamente útil na identificação de minerais metálicos, já que seus traços são caracteristicamente coloridos. A maioria dos minerais com brilho não metálico terá traço esbranquiçado, mesmo que eles sejam coloridos. Isto é, a cor e o traço de um mineral não precisam ser iguais. A cor da pirita, por exemplo, é dourada, enquanto seu traço é preto-esverdeado. O mineral esfarelita varia de cor entre preto-acastanhado-escuro a castanho-claro do mel, mas sempre apresenta um traço amarelo-claro.

Jogo de cores

A interferência de luz tanto sobre a superfície quanto no interior de um mineral pode produzir uma série de cores, conforme muda o ângulo de incidência. Os lampejos (*flashes*) brilhantes de cor variada contra um fundo branco ou preto, como visto na opala, é denominado **jogo de cores** (Estampa X, nº 7; Capítulo 10). Esse fenômeno é causado por difração de luz a partir de feições estreitamente espaçadas, tais como em esferas empacotadas (como no caso da opala) ou lamelas finas (como no plagioclásio; Estampa VIII, nº 5) dentro do mineral. Na opala, a difração é produzida por um arranjo tridimensional regular de esferas de mesmo tamanho da sílica amorfa (SiO_2) empacotadas juntas em um domínio e cimentadas juntas por sílica amorfa contendo quantidades variadas de água (Fig. 2.6). Os domínios de orientação variável agem como grade de difração para a luz branca e converte a luz em seu espectro de cores (Fig. 2.7 e Capítulo 14 para difração).

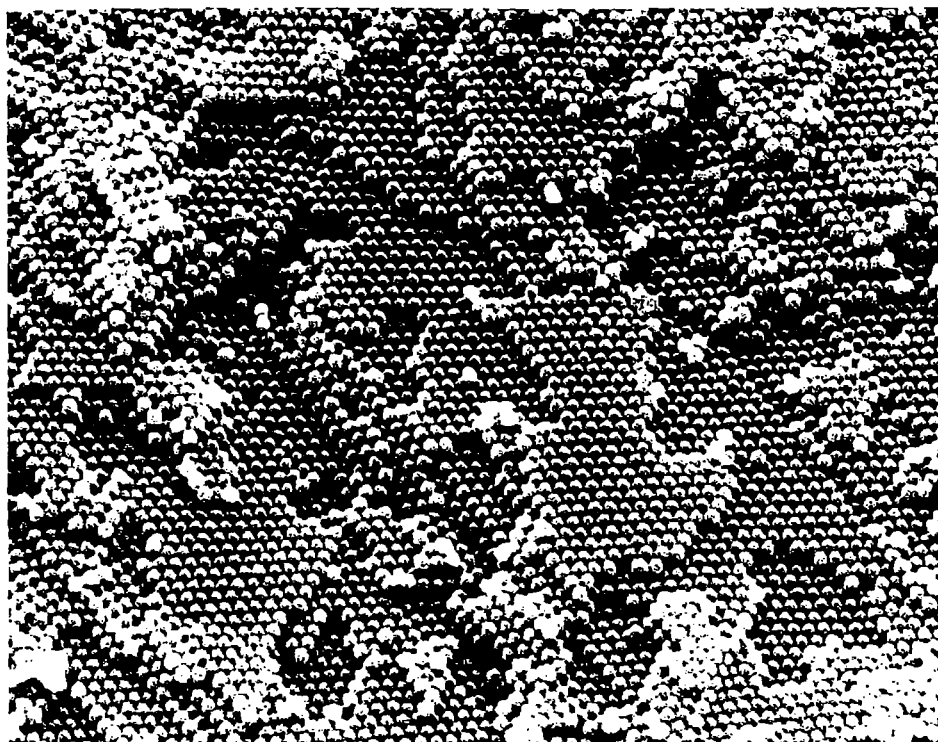



FIGURA 2.6 Microfotografia eletrônica de varredura de uma opala com aparência de giz, apresentando empacotamento hexagonal fechado de esferas de sílica (o diâmetro das esferas é aproximadamente 3.000 Å). Por causa da ligação fraca entre as esferas, elas estão completamente intactas; em amostras típicas de opala preciosa, muitas das esferas estão clivadas. (Cortesia de Darragh, P.J., A.J. Gaskin e J.V. Sanders. 1976. Opals. *Scientific American* 234, nº: 4: 84-95.)

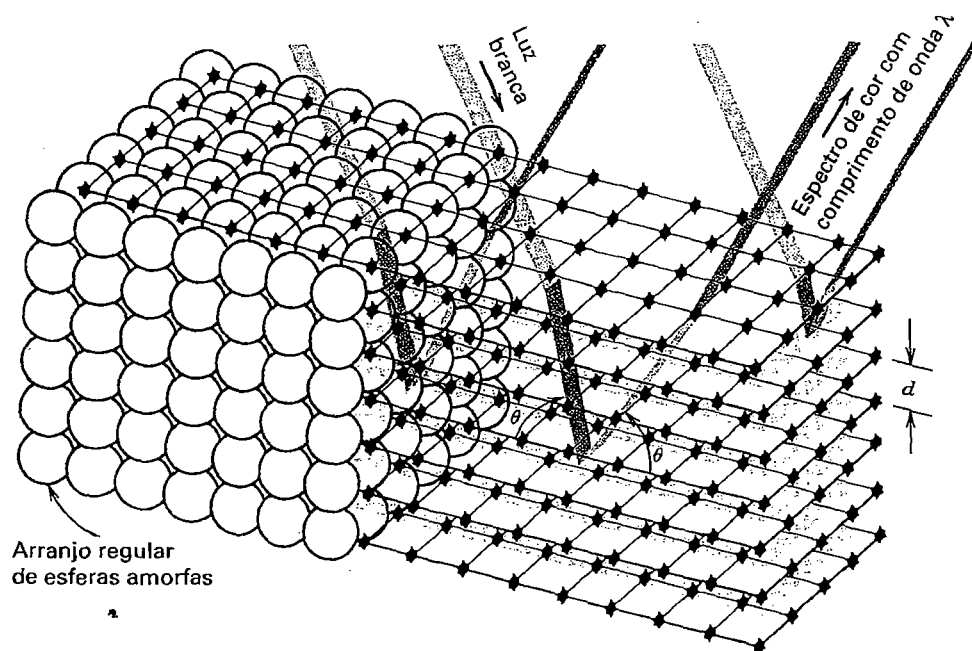



FIGURA 2.7 As cores espectrais de uma opala preciosa são resultado da difração por um retículo de planos regularmente espaçados. Esses planos resultam de esferas amorfas em um arranjo regular densamente empacotado. O espaçamento dos planos do retículo é apresentado como *d*. O λ da linha espectral difratada é uma função de *d* e do ângulo θ. (Redesenhado conforme Darragh, P.J., A.J. Gaskin e J.V. Sanders. 1976. Opals. *Scientific American* 234, nº: 4: 84-95. Scientific American, Inc., copyright©George V. Kelvin.)

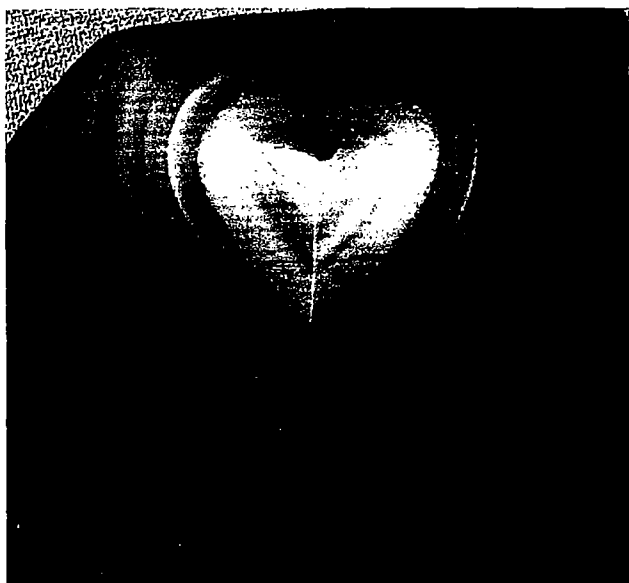



FIGURA 2.8 Jogo de cores em obsidiana arco-íris (vidro vulcânico) causado pelo alinhamento paralelo de inclusões muito finas de agulhas de rutilo, TiO_2. O espécime foi polido para realçar as bandas coloridas concêntricas. Campo de visão de ~5 cm. (Fotografia de B. Dutrow.)

Um jogo de cores pode ser também resultado da difração e reflexão da luz por fraturas estreitamente espaçadas, planos de clivagens, lamelas de geminação, lamelas de exsolução (ver Capítulo 11), ou inclusões exóticas em orientação paralela (Fig. 2.8). Alguns espécimes de plagioclásio mostram cores espetaculares variando de azul a verde ou amarelo e vermelho que mudam como função da espessura dos pares de lamelas. Essa iridescência, também denominada labradorescência, é o resultado do espalhamento de luz por lamelas de exsolução muito finas (menos que 1/10 µm; Fig. 2.9; Estampa VIII, nº 5). Outras variedades de plagioclásio que são brancas podem ter um jogo de cores azuis. Essas pedras são frequentemente usadas como gemas e referidas como pedra-da-lua.

Uma superfície iridescente similar à produzida por bolhas de sabão ou filmes finos de óleo em água é causada por interferência da luz quando ela reflete em filmes finos de superfícies. Esses filmes são produzidos por oxidação ou alteração do mineral. Ele é mais comumente visto em minerais metálicos, particularmente hematita, bornita, limonita e esfarelita.

Chatoyance* e asterismo

Alguns minerais apresentam uma aparência sedosa quando observados em luz refletida. Essas feições resultam de fibras paralelas ou de um arranjo paralelo de inclusões ou cavidades estreitamente empacotados. Quando um mineral exibe uma banda de luz em ângulo reto em relação ao comprimento das fibras, ou à direção das inclusões, isto é conhecido como **chatoyance** (Fig. 2.8). Algumas gemas são cortadas e polidas especificamente para exibir chatoyance. Exemplos incluem *olho-de-gato*, uma variedade gemológica do crisoberilo, e o *olho-de-tigre*, quartto contendo fibras diminutas de anfibólio.

Em alguns cristais, as inclusões podem estar arranjadas em três direções a 120° uma das outras. Uma pedra cortada de tal cristal exibe uma estrela de seis pontas. Esse fenômeno, visto em rubi-estrela, safira e granadas, é denominado asterismo (Fig. 2.10) e resulta do espalhamento da luz a partir de pequenas inclusões minerais adequadamente orientadas em três direções.

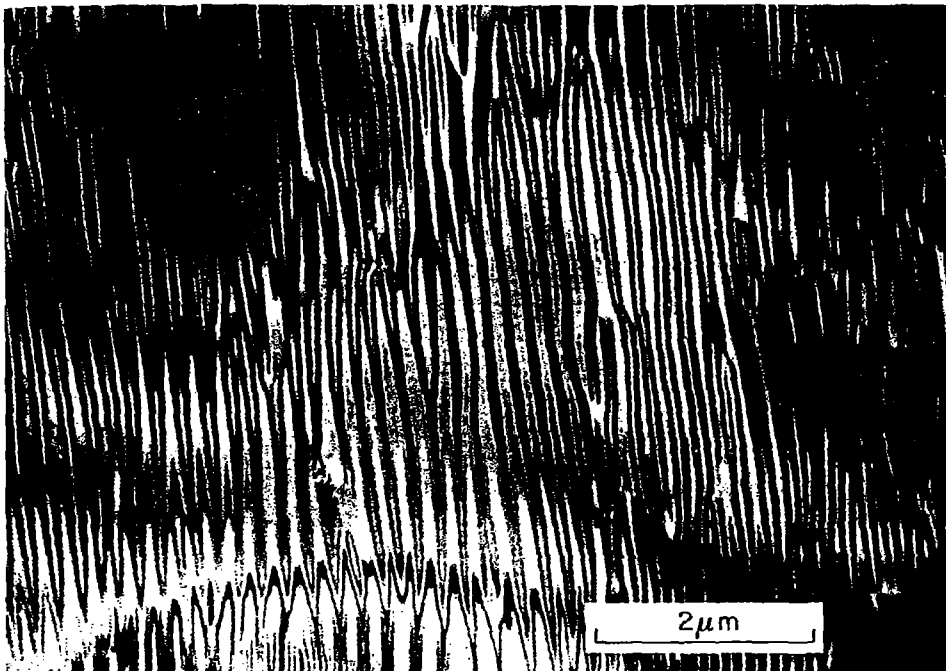
Luminescência

Os minerais também podem emitir luz que não seja o resultado direto da incandescência. **Luminescência** é o fenômeno que resulta da absorção, por parte de um material, de uma forma de energia (térmica, mecânica, eletromagnética) e sua posterior emissão como luz visível.

Fluorescência e fosforescência

O mineral **fluorescente** emite luz (luminescência) no espectro visível da luz durante sua exposição à luz ultravioleta (UV), raios X ou raios catódicos. Se a luminescência continua depois dos raios excitantes serem interrompidos, o mineral é dito **fosforescente**. A diferença entre fluorescência e fosforescência é o tempo que a luz continua a ser emitida pelo material. Todavia, não existe distinção exata entre os dois, pois alguns minerais que parecem apenas apresentar fluorescência podem, por métodos refinados, continuar a brilhar por uma pequena fração de segundo após a remoção da radiação excitante.

A causa da fluorescência está associada a íons de metais de transição que se comportam como ativadores efetivos. Os elétrons, quando excitados por uma radiação invisível curta (como luz ultravioleta), são elevados de seus estados básicos à níveis de energia mais altos (estado excitado), mas tendem a cair de volta ao estado inicial de energia mais baixa. Quando os elétrons caem de volta para o seu estado básico, uma luz visível do mesmo comprimento de onda é emitida. Todavia, esses elétrons excitados podem cair de volta para um nível de energia intermediário entre o seu estado excitado e o estado básico (Fig. 2.11). Quando isso acontece, eles emitem um fóton de luz de energia mais baixa (comprimento de onda mais longo). Isso normalmente ocorre em um período de tempo muito curto, da ordem de 10^{-8} segundos. Se a excitação original é produzida por luz ultravioleta, a fluorescência está comumente no âmbito da luz visível. Em minerais fosforescentes, existe um atraso de tempo entre a excitação dos elétrons para um nível de energia mais alto e seu retorno ao estado estável. Portanto, eles continuam a emitir luz muito depois (até horas ou mais) dos raios excitantes cessarem. Os minerais variam em sua

* N. de R. T.: Pronuncia-se [chato'ianci], do francês "chatoyer", que significa "brilhar, cintilar, reluzir". É sinônimo de "acatassolamento".

(a)

(b)

FIGURA 2.9 (a) Microestrutura em labradorita mostrando lamelas muito finas quase paralelas. Essas lamelas atuam com grade de difração para a luz branca, produzindo cores espectrais conhecidas como *labradorescência*. Esta fotografia foi obtida com um microscópio eletrônico de transmissão. (De Champness, P.E., e G.W. Lorimer. 1976. Exsolution in silicates. Chapter 4.1 in *Electron Microscopy in Mineralogy*, H.R. Wenk, ed. Springer-Verlag, New York.) (b) Lamelas paralelas, como as observadas em uma amostra de mão de labradorita (de Madagascar) e da labradorescência resultante. O campo de visão é de ~ 10 cm. (Espécime doado por R. Young, Natures Own, Boulder, Colorado; fotografia de B. Dutrow.)

capacidade de absorver a luz ultravioleta a um dado comprimento de onda. Alguns mostram fluorescência apenas em um comprimento de onda UV curto (λ ~ 254 nm), outros podem mostrar fluorescência apenas em um comprimento de onda UV longo (λ ~ 366 nm), e outros ainda irão mostrar fluorescência em qualquer comprimento de onda UV. As cores da luz emitida variam conforme a fonte de comprimento de onda de luz UV.

Nem todos espécimes de um mesmo mineral exibem fluorescência, mesmo se os espécimes são de uma mesma localidade. Por exemplo, algumas fluoritas (mineral do qual a propriedade recebe o nome) exibem fluorescência. A causa da sua usual fluorescência azul resulta da presença de matéria orgânica ou íons de terras-raras na estrutura dos minerais. Outros minerais que comumente mostram fluorescência são: scheelita, willemita, calcita, escapolita e diamante.

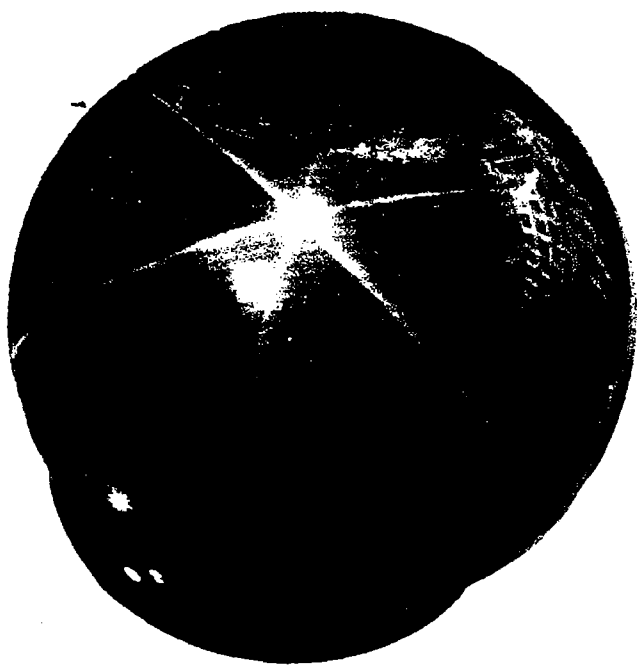



FIGURA 2.10 Asterismo em uma esfera de quartzo róseo. O diâmetro da esfera é de 5,5 cm. A estrela de seis raios é causada por inclusões microscópicas aciculares de rutilo, TiO_2, que são orientadas em três direções (a 120° uma das outras) pela estrutura do quartzo. Essas inclusões refletem uma fonte luminosa pontual que resulta na estrela de seis raios (Museu de Mineralogia de Harvard).

Com o desenvolvimento de substâncias fosforescentes sintéticas, a fluorescência é um fenômeno comumente observado em lâmpadas, pinturas, roupas e fitas. A propriedade de fluorescência de um mineral também tem aplicações práticas em prospecção de depósitos minerais valiosos. Com uma luz UV portátil alguém pode detectar, à noite, scheelita em um afloramento e, em subsolo, a quantidade de scheelita em uma superfície recentemente explodida pode ser rapidamente estimada. Eucriptita é um minério de lítio. Sob luz branca, não é possível distingui-lo do quartzo, mas sob luz UV pode ser facilmente distinguível pela sua fluorescência rosa-salmão.

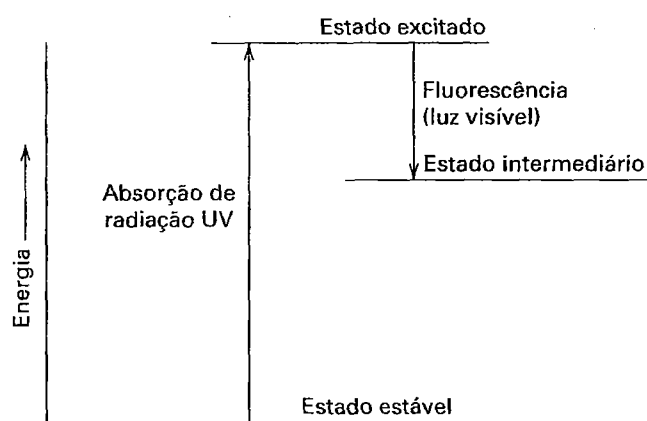



FIGURA 2.11 Diagrama esquemático do nível de energia para a absorção de radiação ultravioleta e fluorescência resultante no intervalo de luz visível.

Propriedades mecânicas

Propriedades mecânicas, como clivagens, fratura, partição e dureza, refletem a intensidade das forças internas que unem os átomos individuais; em outras palavras, elas refletem a força das ligações. O Capítulo 3 descreve os aspectos atômicos internos dos minerais de modo a tornar compreensível a origem dessas propriedades.

As propriedades de **clivagem**, **fratura** e **partição** são respostas de um material cristalino a uma força externa. Quando essa força é aplicada, o mineral fica sob *tensão*. Se a estrutura interna da substância cristalina é deformada devido à tensão, dizemos que passou por *deformação*. A tensão relaciona-se com a força aplicada e a deformação à deformação resultante. Minerais rompem-se quando a deformação excede toda sua capacidade de resistência.

Clivagem

Clivagem é a tendência dos minerais romperem-se ao longo de planos paralelos. A clivagem ocorre porque o mineral tem ligações mais fracas para unir os átomos em certas direções específicas; o mineral se rompe preferencialmente ao longo dessas direções. Assim, um mineral com clivagem pode apresentar uma sequência de degraus paralelos ao longo dessas direções (Estampa III, nº 6). A clivagem é bem evidenciada por estruturas laminares, tais como micas e grafita. Esses minerais são unidos fortemente dentro de cada estampa, mas entre elas, as ligações são muito mais fracas e, então, eles se rompem. Nessas estruturas, a clivagem perfeita é paralela às estampas. A clivagem é uma excelente propriedade diagnóstica.

A clivagem é descrita pela sua qualidade (perfeita, boa, regular, má, ausente), pelo número das direções de clivagem (1 a 6) e pela orientação dos planos de clivagem (veja Capítulo 6). A qualidade das clivagens refere-se tanto à facilidade com que o mineral se rompe como à perfeição da superfície rompida. Um mineral tem uma *clivagem perfeita* se ele se fratura facilmente e se a superfície resultante é plana e reflete luz, como nas micas. *Clivagem boa* significa que as superfícies de clivagem são menos contínuas e podem ter algumas irregularidades. *Clivagem má* é difícil de ver, e as superfícies de clivagem não são bem desenvolvidas, como no berilo ou na apatita. *Clivagem regular* reflete propriedades entre boa e má. Em alguns minerais, a clivagem é ausente, como no quartzo.

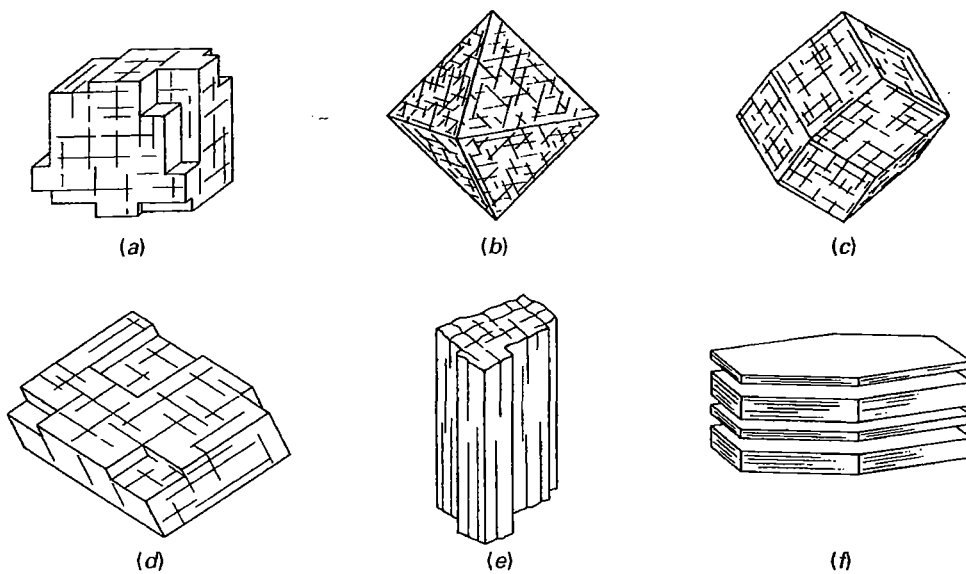



FIGURA 2.12 Clivagem e sua relação com as formas. (a) Cúbica (3 direções de clivagens paralelas às *faces do cubo*). (b) *Octaédrica*. (4 direções). (c) Rombododecaédrica. (6 direções). (d) Romboédrica. (3 direções).(e) Prismática. (2 direções) e pinacoidal. (1 direção). (f) Pinaciodal, basal. (1 direção).

Para se descrever a clivagem, deve-se identificar o número de direções de clivagem. Por exemplo, a halita tem três direções de clivagem, todas em ângulo reto, enquanto a calcita tem três direções de clivagem que não são perpendiculares entre si. Um método alternativo é determinar a direção cristalográfica ao longo da qual a clivagem ocorre. A descrição do tipo de clivagem (seis tipos estão ilustrados na Fig. 2.12) relaciona-se, em termos cristalográficos, com a simetria. Essa nomenclatura usa os índices de Miller e está completamente explicada no Capítulo 6. Em resumo, a clivagem é sempre consistente com a simetria de uma forma cristalina. Por exemplo, um cubo tem seis lados, três conjuntos de duas faces paralelas (topo e base, frente e verso e os dois lados). Essas três direções são três direções de clivagem em minerais do sistema cúbico (Fig. 2.12a). Similarmente, um dodecaedro rômbico tem doze lados (seis conjuntos de duas faces paralelas), que, dividido por dois, equivale a seis direções de clivagem (Fig. 2.12c). Assim, se a clivagem rombododecaédrica está presente, isso implica que devem existir, no total, seis direções de clivagem relacionadas. A esfarelita, ZnS, é um exemplo de mineral com clivagem rombododecaédrica excelente, com seis diferentes direções de clivagem (porém relacionadas).

Partição

Partição é similar à clivagem, visto que um mineral rompe-se ao longo de planos específicos de fraqueza da estrutura. Todavia, tais superfícies de partição geralmente têm descontinuidades que não são suaves. Embora a fraqueza da estrutura interna seja paralela a certos planos específicos do mineral, ela não é uniforme. Isso porque a fraqueza pode resultar de pressão externa ou de defeitos internos. A partição, diferentemente da clivagem, não é observada em todos os espécimes de um mesmo mineral, mas apenas por aqueles que tenham sido submetidos à pressão apropriada. Mesmo nesses espécimes, existe um limitado número de planos em uma dada direção, ao longo dos quais o mineral irá romper. Exemplos comuns são encontrados na partição basal de piroxênios e na partição romboédrica do coríndon (Fig. 2.13). A *partição basal*, observada em muitos minerais, ocorre paralela à "base" de um mineral.

Fratura

Em algumas estruturas cristalinas, a força das ligações é aproximadamente igual em todas as direções e o rompimento desses minerais não segue uma direção particular. Quando o rompimento dos minerais não ocorre ao longo de superfícies de clivagem ou partição, é chamado de **fratura**. Padrões de fratura podem ser distintivos e diagnósticos na identificação de minerais.

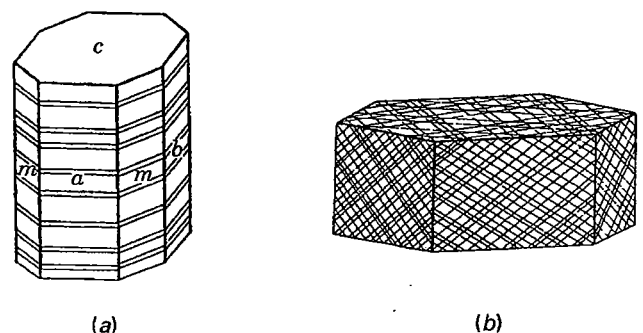



FIGURA 2.13 (a) Partição basal, piroxênio. (b) Partição romboédrica, coríndon.

Os padrões de fratura são nominados com base em suas aparências. Alguns exemplos são descritos a seguir:

Fratura concoidal* produz superfície com cristas suaves, arredondadas, assemelhando-se à superfície interior de uma concha (Fig. 2.14). É comumente observada em materiais como vidro e quartzo.

Fratura fibrosa ou **estilhaçada** resulta em peças que se mostram fibrosas ou em estilhaços.

Fratura serrilhada produz uma aresta recortada e afiada.

Fratura desigual ou **irregular** produz superfícies rugosas e irregulares.

Dureza

Dureza (designada por **D**) é a resistência que uma superfície lisa de um mineral oferece ao ser riscada. A dureza de um mineral é determinada observando-se se sua superfície é riscada por outro material de dureza conhecida. Esses materiais geralmente incluem lima, canivete ou outros minerais. A dureza de um mineral pode então ser considerada como sua "possibilidade de ser riscado". A dureza está relacionada com a força das ligações. A avaliação da dureza é a determinação da resposta de uma estrutura cristalina à tensão sem *ruptura* (clivagem, partição e fratura são várias formas de ruptura). Em alguns minerais que podem fluir plasticamente, o risco consiste em um sulco. Todavia, materiais rúpteis respondem à tensão (isto é, um teste de dureza) pelo microfraturamento (ruptura em uma escala muito fina). A resistência geral da estrutura cristalina resulta de uma composição de todos os seus tipos de ligação, enquanto a dureza dessa mesma estrutura é uma expressão da sua ligação mais fraca.

Uma sequência de 10 minerais comuns foi escolhida para comparar a dureza mineral pelo mineralogista austríaco F. Mohs, em 1924. Essa sequência de minerais, dispostos na ordem de sua dureza *crescente* (do mole para o duro), é conhecida como *escala de dureza de Mohs*, sendo comporta por:

1. Talco
2. Gipsita
3. Calcita
4. Fluorita
5. Apatita
6. Ortoclásio
7. Quartzo
8. Topázio
9. Coríndon
10. Diamante

O talco, número 1 na escala de Mohs, tem uma estrutura feita de placas tão fracamente ligadas umas às outras que a pressão de uma unha é suficiente para deslizar uma placa sobre a outra. No outro extremo da escala está o diamante (**D** = 10), com seus átomos de carbono tão firmemente ligados entre si que nenhum outro mineral pode separá-los de modo a causar um sulco.

Pela comparação de um mineral com outro, a dureza relativa de qualquer mineral pode ser determinada. A dureza pode também ser medida por técnicas mais quantitativas do que o teste do risco e isso leva a uma escala de dureza absoluta como apresentada na Fig. 2.15. A posição relativa dos minerais na escala de Mohs é mantida, mas o coríndon, por exemplo, é duas vezes mais duro que o topázio, e quatro vezes mais duro que o quartzo.

FIGURA 2.14 Fratura concoidal, tal como vista na obsidina (vidro vulcânico).

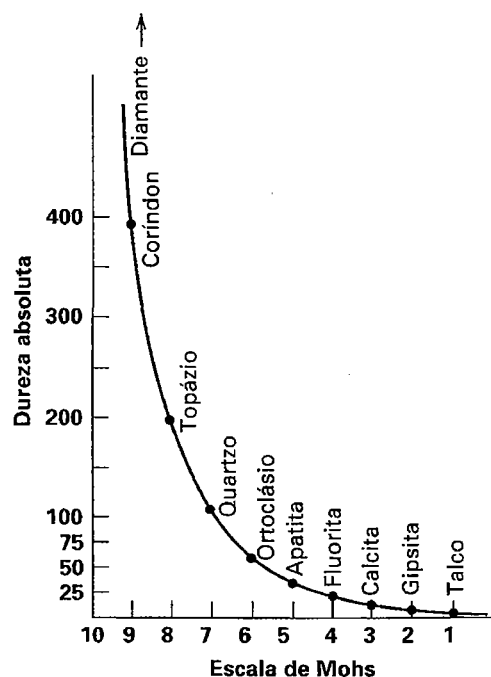



FIGURA 2.15 Comparação entre a escala de dureza relativa de Mohs e a medida absoluta de dureza.

* N. de R.T.: Também denominada de concoide ou, na forma menos preferível, conchoidal.

TABELA 2.3 Escala de dureza de Mohs e observações adicionais (De C. Klein, 2008, *Minerals and rocks: Exercises in crystal and mineral chemistry, crystallography, X-ray powder diffraction, mineral and rock identification, and ore mineralogy*. 3rd ed. Wiley, New York)

Mineral	Dureza de Mohs	Outros materiais	Observações nos minerais
Talco	1		Muito fácil de riscar com a unha, possui tato untuoso
Gipsita	2	~2,2 unha	Pode ser riscado com a unha
Calcita	3	~3,2 moeda de cobre	Muito fácil de riscar com um canivete e razoavelmente riscado por uma moeda de cobre
Fluorita	4		Facilmente riscado com canivete, mas não tão facilmente como a calcita
Apatita	5	~5,1 aço do canivete ~5,5 placa de vidro	Riscada com canivete, mas com dificuldade
Ortoclásio	6	~6,5 estilete de aço	Não pode ser riscado com um canivete, mas risca o vidro
Quartzo	7	~7,0 placa de porcelana	Risca o vidro facilmente
Topázio	8		Risca o vidro muito facilmente
Coríndon	9		Corta o vidro
Diamante	10		Usado como cortador de vidro

Para se determinar a dureza relativa de um mineral qualquer, é necessário saber qual mineral dessa escala ele pode riscar e quais não. Muitos materiais comuns podem ser utilizados além dos minerais listados. A Tabela 2.3 lista os 10 minerais, bem como diversos outros materiais que são imensamente úteis no teste de dureza.

Determinação da dureza de um mineral

Ao se fazer a determinação da dureza de um mineral deve-se sempre usar superfícies recentes e observar o seguinte:

1. Algumas vezes, quando um mineral é mais mole do que o outro, porções do primeiro mineral podem deixar uma marca no segundo que pode ser confundida com um traço. Tal marca pode ser apagada, enquanto um risco verdadeiro será permanente.
2. As superfícies de alguns minerais são frequentemente alteradas para um material que é muito mais mole do que o mineral original. Por isso, uma *superfície recente* do espécime a ser testado deve ser utilizada.
3. A natureza física de um mineral pode impedir a determinação correta de sua dureza. Por exemplo, se um mineral é granular, pulourulento ou estilhaçado, ele pode ser rompido e aparentemente riscado por um mineral muito mais mole do que ele próprio. É sempre aconselhável quando se faz o teste de dureza, confirmá-lo, revertendo a ordem do procedimento; isto é, tentar riscar o mineral *A* pelo mineral *B*, mas também tentar riscar *B* por *A*.

A dureza é uma propriedade vetorial e alguns minerais mostram graus diferentes de dureza dependendo da direção na qual eles são riscados. Na maioria dos minerais comuns, essa diferença é tão sutil que é apenas detectada pelo uso de instrumentos sofisticados. Duas exceções são a cianita e a calcita. Na cianita, **D** = 5,5 paralela ao comprimento, mas **D** = 7,0 transversal ao comprimento do cristal. Consequentemente, um canivete irá riscar a cianita paralelamente a um espécime com forma de lasca alongada, mas não transversalmente a ele. A dureza da calcita é 3 em todas as superfícies exceto na superfície plana que aparece no topo do cristal de calcita; nessa superfície, ela pode ser riscada com unha e tem uma dureza 2.

Como não existe uma ligação geral entre a dureza e a composição química, as seguintes generalizações podem ser feitas (veja, também, Capítulos 15 ao 19).

1. A maioria dos minerais hidratados são relativamente moles (**D** < 5).
2. Haletos, carbonatos, sulfatos e fosfatos são relativamente moles (**D** < 5).
3. A maioria dos sulfetos são relativamente moles (**D** < 5) com a pirita sendo uma exceção (**D** ~ 6 a 6,5).
4. A maioria dos óxidos anidros e silicatos são duros (**D** > 5,5).

Como a dureza é uma propriedade altamente diagnóstica na identificação mineral, a maioria das tabelas determinativas utilizam a dureza relativa como um parâmetro de classificação primária, como é feito na Tabela Determinativa 22.1, no Capítulo 22. Uma discussão sobre por que a dureza varia segue no Capítulo 3.

Tenacidade

A resistência de um mineral a romper-se ou deformar-se, ou sua coesão, é conhecida como **tenacidade**. A tenacidade de um mineral também relaciona-se a suas ligações internas (Capítulo 3).

TABELA 2.4 Termos utilizados para descrever a tenacidade dos minerais

	Descrição	Exemplo de mineral
Quebradiço	Um mineral que se rompe e se pulveriza facilmente.	Halita
Maleável	Um mineral que pode ser partido em estampas delgadas.	Cobre
Séctil	Um mineral que pode ser cortado em aparas delgadas com um canivete.	Calcocita
Dúctil	Um mineral que pode ser estirado para formar fios.	Ouro
Flexível	Um mineral que se encurva, mas não retorna à posição original quando a pressão cessou.	Folhas de clorita, talco
Elástico	Um mineral que, depois de ter sido encurvado, retoma sua posição original ao cessar a pressão.	Micas

A tenacidade em um mineral é descrita por termos dados na Tabela 2.4. Essas propriedades podem ser úteis, especialmente para a identificação de minerais metálicos. Todavia, para se determinar a tenacidade, parte do espécime é destruída.

Propriedades relacionadas à massa

Massa específica e densidade relativa

A **massa específica** (ρ) de um mineral, como o de qualquer outra substância, é definido como sua massa (*m*) por unidade de volume (*v*):

$$\rho = m/v$$

A massa específica é expressa em unidades; gramas por centímetro cúbico (g/cm^3) ou kg/m^3 (para unidades do Sistema Internacional de Unidades, S.I.).

Densidade relativa (**d**) é um número que expressa a razão entre o peso de uma substância e o peso de um volume igual de água a 4°C (a temperatura de máxima densidade da água).

$$\mathbf{d} = \rho/\rho_{H_2O}$$

d é uma razão de densidades, então o número não tem unidade (as unidades são as mesmas para o numerador e o denominador e, assim, elas se cancelam). Como a densidade da água pura a 4°C é de aproximadamente 1,0 g/cm^3 (0,999973 g/cm^3), os valores numéricos para a densidade relativa e a massa específica são aproximadamente iguais se g/cm^3 for usado para massa específica.

Consequentemente, um mineral com uma densidade relativa de 2 pesa duas vezes o mesmo volume da água. **d** é frequentemente uma importante ajuda na identificação mineral. Medir **d** não destrói um espécime. Assim, **d** é muito útil, particularmente quando se está lidando com cristais muito finos ou gemas, quando outros testes irão danificar o espécime. Uma listagem dos minerais de acordo com densidade relativa crescente é apresentada na Tabela 22.2.

TABELA 2.5 Densidade relativa aumenta com o aumento do peso atômico do cátion em carbonatos ortorrômbicos

Mineral	Composição	Peso atômico do cátion	Densidade relativa
Aragonita	$CaCO_3$	40,08	2,94
Estroncianita	$SrCO_3$	87,62	3,78
Witherita	$BaCO_3$	137,34	4,31
Cerussita	$PbCO_3$	207,19	6,58

Fatores que afetam a massa específica e a densidade relativa

A densidade relativa de uma substância cristalina depende (1) de sua composição química e (2) do empacotamento dos átomos em sua estrutura cristalina. Em minerais com estruturas idênticas, o mineral composto de elementos de maior peso atômico terá geralmente a maior massa específica e densidade relativa. Se um único mineral varia em composição, existe geralmente uma variação sistemática na química daquele mineral e da sua densidade relativa. Isso é demonstrado para anfibólios ricos em Fe-Mg na Fig. 2.16.

O quanto os átomos estão empacotados dentro da estrutura também controla a densidade relativa do mineral; tipicamente, quanto mais apertado o empacotamento dos átomos, maior a massa específica e a densidade relativa. Isso é observado em compostos que têm a mesma composição, mas estruturas diferentes (esses minerais são denominados *polimorfos*, veja Capítulo 12). Entre tais polimorfos, o mine-

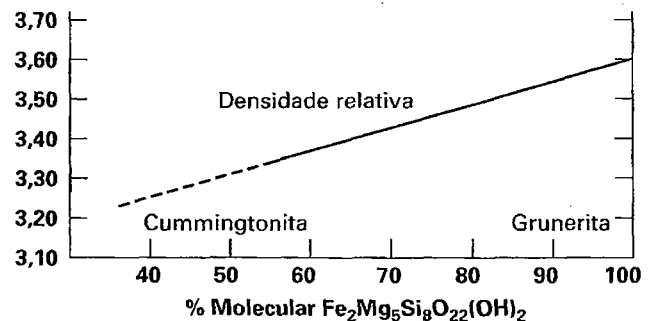



FIGURA 2.16 Variação da densidade relativa com a composição na série dos anfibólios monoclínicos cummingtonita-grunerita variando em composição de $Fe_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$ a $Fe_7Si_8O_{22}(OH)_2$. (Conforme Klein, C. *American Mineralogist*, 1964.) Massa específica e densidade relativa são algumas vezes usada trocadas. Todavia, a massa específica requer unidade de medida, como, por exemplo, grama por centímetro cúbico ou quilograma por metro cúbico.

ral formado em pressões mais elevadas geralmente tem um empacotamento mais denso. O exemplo mais notório disso é dado pelo diamante e pela grafita. Ambos minerais consistem em carbono elementar (C). O diamante, formado em pressões mais elevadas, tem uma densidade relativa de 3,5 e uma estrutura com empacotamento mais fechado, dando uma massa específica maior de átomos por unidade de volume. De outro lado, a grafita, formada em pressões muito mais baixas, tem uma densidade relativa de 2,33, pois a estrutura consiste em camadas fracamente empacotadas de átomos de carbono, resultando uma massa específica mais baixa de átomos por unidade de volume.

Densidade relativa média

Uma noção do peso relativo do mineral é adquirida por seu levantamento com a mão. Quando você levanta a ulexita (**d** = 1,96), por exemplo, ela parece leve, enquanto a barita (**d** = 4,5) parece pesada para um mineral não metálico. Isso significa que você desenvolveu uma ideia de uma densidade relativa média, ou de uma sensação do que deve pesar um mineral não metálico de um dado tamanho. O limite da densidade relativa média fica entre 2,65 e 2,75. A razão disso é que a densidade relativa do quartzo (**d** = 2,65), do feldspato (**d** = 2,60 – 2,75) e da calcita (**d** = 2,72), os minerais não metálicos mais comuns e abundantes, caem principalmente dentro desses limites. O mesmo sentido pode ser desenvolvido para minerais metálicos: a grafita (**d** = 2,23) parece leve, enquanto a prata (**d** = 10,5) parece muito pesada. A densidade relativa média para minerais metálicos fica entorno de 5,0, a mesma da pirita. Com um pouco de prática, pode-se, por mero levantamento de espécimes, distinguir entre minerais que tenham diferenças relativamente pequenas de densidade relativa. Isso também é uma ferramenta diagnóstica útil.

Medida da densidade relativa

Para medir a densidade relativa (**d**) corretamente, o mineral deve ser homogêneo, puro e compacto, sem nenhuma fenda ou cavidade na qual bolhas ou filmes de ar possam ser aprisionados. Esses requisitos são difíceis de serem preenchidos. Para trabalho mineralógico normal, o espécime deve ter um volume de aproximadamente um centímetro cúbico.

Os passos necessários para se fazer a determinação da densidade relativa são, brevemente, como seguem. O mineral é primeiramente pesado no ar. Esse peso é representado por P_{ar}. Ele é, então, imerso em água e pesado novamente. Nessas condições, ele pesa menos, já que na água ele sofre um empuxo equivalente ao peso da água deslocada. Representemos o peso na água por P_{ay}. Então $P_{ar} - P_{ay}$ equivale à perda aparente de peso na água ou o peso de um volume igual de água. Assim, a densidade relativa de uma amostra pode ser caculada utilizando-se a fórmula:

$$\mathbf{d} = P_{ar}/(P_{ar} - P_{ay})$$

onde P_{ar} é o peso da amostra no ar e P_{ay} é o peso da amostra quando ela está imersa em água.

Balança de Jolly. Como a densidade relativa é simplesmente uma razão, não é necessário determinar-se o peso absoluto de um espécime, mas apenas valores proporcionais ao seu peso no ar e na água. Um procedimento rápido para a determinação desse peso pode ser feito por meio de uma *balança de Jolly* (Fig. 2.17; fabricada por Eberbah and Son, Ann Arbour, Michigan). Um fragmento é primeiramente colocado no prato superior da escala e o alongamento da mola é anotado. Este é proporcional ao peso no ar (P_{ar}). O fragmento é então transferido para um cesto inferior e imerso na água. O alongamento da mola é, agora, proporcional ao peso da amostra na água (P_{ay}). Quando o mineral é pesado imerso na água, ele sofre o empuxo dela e, por isso, pesa menos que no ar; essa perda de peso é igual ao peso da água que o mineral desloca. Assim, quando se determina o peso de um fragmento mineral no ar e, em seguida, seu peso imerso na água (estando o fragmento suspenso em um cesto por um fio) pode-se estabelecer a diferença entre esses pesos, que vem a ser o peso do volume equivalente de água. Por exemplo, o peso de um pequeno fragmento de quartzo é de 4,265 gramas no ar; na água, é de 2,656 gramas. A diferença de peso, ou peso de um volume equivalente de água, é, assim, de 1,609 gramas; a densidade relativa do quartzo fica em 2,651.

A densidade relativa é: $\mathbf{d} = P_{ar}/(P_{ar} - P_{ay})$

$$\frac{4,265}{4,265-2,656} = \frac{4,265}{1,609} = 2,651$$

Líquidos densos. Outro método para determinação da densidade relativa de um mineral é pela comparação com

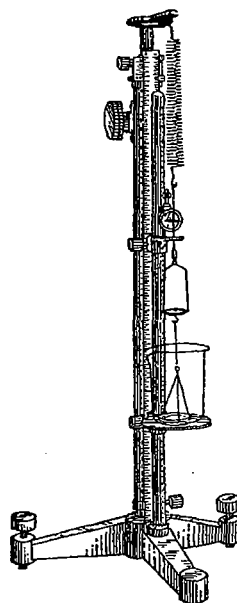



FIGURA 2.17 Balança de Jolly.

líquidos de densidade relativa conhecida. Esse líquidos têm densidades relativamente altas e são referidos com como **líquidos densos**. Os líquidos mais comumente usados são o bromofórmio (**d** = 2,89), o metatungstato de lítio (**d** = 3,0) e o iodeto de metileno (**d** = 3,33). (*Observação*: embora o bromofórmio e o iodeto de metileno sejam miscíveis, *não os misture*, pois a mistura ficará preta.) Um mineral pode ser colocado diretamente no líquido denso; se afundar, tem uma densidade **d** mais elevada e se flutuar, tem **d** menor que a do líquido. Esses líquidos densos são miscíveis com a acetona (**d** = 0,79) e, por mistura, uma solução de qualquer densidade relativa intermediária pode ser obtida. Um grão mineral é colocado no líquido denso e este é diluído com acetona até o mineral nem emergir, nem afundar. A densidade relativa do líquido e do mineral é, então, a mesma. A densidade do líquido (e, por inferência, do mineral) é calculada pela proporção da acetona e do líquido.

Líquidos densos são comumente usados na separação de grãos minerais de misturas compostas por vários minerais. Por exemplo, a separação dos grãos minerais constituintes de uma areia composta de quartzo (**d** = 2,65), turmalina (**d** = 3,20) e granada (**d** = 4,25) pode ser feita rapidamente. No bromofórmio, o quartzo flutua e a turmalina e a granada afundam; os minerais mais densos podem ser separados do quartzo usando-se um funil separador. Depois de remover e lavar com acetona esses "minerais pesados", a turmalina e a granada podem ser separadas uma da outra em iodeto de metileno (**d** = 3,33); a turmalina flutua e a granada afunda.

Outras propriedades diagnósticas

Magnetismo

Poucos minerais apresentam magnetismo, mas para aqueles que o fazem, o magnetismo pode ser uma propriedade diagnóstica. A força magnética nos minerais pode variar desde ser suficientemente forte para levantar barras de aço, ou apenas ser capaz de defletir a agulha de uma bússola, ou, ainda, simplesmente estar ausente. Muitos minerais não experimentam atração por campo magnético; esses minerais são referidos como *diamagnéticos*. Alguns minerais podem ser atraídos por um campo magnético enquanto o campo estiver presente; estes são conhecidos como *paramagnéticos*. Os minerais mais magneticamente ativos são os *ferromagnéticos*. A magnetita é um excelente exemplo de mineral ferromagnético. Esses tipos de minerais são importantes para a geologia, em parte porque eles podem registrar a direção do campo magnético da Terra ao longo do tempo (isto é, eles memorizam seu passado magnético) e ajudam os geofísicos a reconstruir movimentos da tectônica de placas. Uma discussão mais completa sobre a origem do magnetismo é dada na Capítulo 10.

Em mineralogia, um pequeno ímã de mão é comumente usado para determinar o magnetismo em minerais. Se um mineral é fortemente magnético, ele irá atrair fortemente o ímã, como no caso da magnetita. Se um mineral tem um magnetismo mais fraco, ele irá atrair o ímã, mas não tão fortemente, como no caso da pirrotita. Se o mineral está misturado com outros grãos, mas presente em pequenas quantidades, a remoção de um ou diversos grãos com uma agulha ou canivete irá permitir que se teste o magnetismo de grãos individuais.

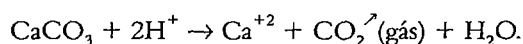
Como os minerais mostram uma ampla gama de suscetibilidade magnética, eles podem ser separados uns dos outros por meio de um forte campo magnético. Aparentemente, minerais diamagnéticos são fracamente paramagnéticos em tais campos fortes. Um Separador Isodinâmico Franz® é um instrumento que usa um campo magnético forte para separar minerais que são paramagnéticos daqueles que são diamagnéticos. Ele pode também ser usado para separar minerais paramagnéticos com diferentes suscetibilidades magnéticas. Em uma escala comercial, a separação eletromagnética é usada para separar minerais de minério do rejeito.

Radioatividade

Minerais contendo elementos radioativos, como o urânio e o tório, sofrem continuamente reações de decaimento, nas quais isótopos radioativos de U e Th formam vários elementos filhos. Durante o decaimento, eles liberam energia na forma de partículas alfa e beta e radiação gama (veja o Capítulo 12 para uma discussão detalhada). A radiação produzida pode ser medida em laboratório ou em campo utilizando-se um contador Geiger ou de cintilação. Um contador de radiação é útil na identificação de minerais contendo U- e Th-. Exemplos de tais minerais são uraninita, pechblenda, torianita e autunita.

Solubilidade em ácidos

Alguns minerais sofrem reação visível com ácido hidroclorídrico diluído. A identificação positiva de minerais carbonatos é auxiliada por essa reação. Para a calcita, a reação é:

$$CaCO_3 + 2H^+ \rightarrow Ca^{+2} + CO_2{\nearrow}(\text{gás}) + H_2O.$$

Enquanto a calcita se dissolve, ela libera o gás dióxido de carbono que borbulha no líquido, produzindo a "efervescência" familiar. Calcita, aragonita, witherita, estroncionita, bem como carbonatos de Cu, mostram borbulhamento ou efervescência quando uma gota de HCl diluído é colocada no mineral. Outros carbonatos, tais como dolomita, rodocrosita, magnesita e siderita, mostram efervescência apenas em HCl quente.

A reação com HCl é um teste fácil e muitos geólogos adicionam um frasco de HCl diluído ao seu equipamento de campo. Lembre-se que o HCl é um ácido; use-o cuidadosamente e esfregue o espécime para limpá-lo após o teste.

Outros testes sensoriais

O *odor* pode muitas vezes ser útil na identificação de minerais. O enxofre, por exemplo, cheira como o gás produzido por ovos podres. Argilo-minerais frequentemente cheiram a "terra molhada".

O paladar também pode ser utilizado. A halita, NaCl – sal de rocha – tem gosto salgado, enquanto a silvita, KCl, têm gosto salgado e amargo*.

O tato de um mineral também pode ser utilizado no diagnóstico. Alguns minerais tem diferentes características ao tato, tais como "untuoso". A molibdenita, a grafita e o talco têm tato untuoso.

Propriedades elétricas (de uso industrial)

Piezoletricidade

Quando submetidos a uma pressão dirigida, certos minerais adquirem uma carga elétrica; eles tornam-se positivamente carregados em um dos lados e negativamente carregados no outro. Esses minerais são denominados **piezoelétricos**. Entre os minerais piezoelétricos comuns, incluem-se a turmalina e o quartzo. A *piezoeletricidade* é extensivamente utilizada em aplicações industriais para controle de frequências de rádio em circuitos eletrônicos.

A propriedade da piezoeletricidade foi primeiramente detectada no quartzo, em 1881, por Pierre e Jacques Curie, mas aproximadamente 40 anos se passaram antes que ela fosse usada de um modo prático. Durante o final da I Guerra Mundial, foi descoberto que as ondas de som produzidas por um submarino podiam ser detectadas pela corrente piezoelétrica gerada quando elas colidiam com uma placa de quartzo submersa. O dispositivo foi desenvolvido muito tarde para ter grande valor durante a guerra, mas ele apontou um rumo para outras aplicações. Em 1921, a propriedade piezoelétrica do quartzo foi usada primeiramente para controlar frequências de rádio e, desde então, milhões de placas de quartzo tem sido utilizadas para este propósito. Quando submetida a uma corrente alternada, uma fatia de quartzo apropriadamente cortada é mecanicamente deformada e vibra, sendo flexionada primeiro em uma direção e, depois, na outra; quanto mais fina a fatia, maior a frequência da vibração. Colocando-se uma placa de quartzo em um campo elétrico gerado por circuito de rádio, a frequência da transmissão ou recepção é controlada quando a frequência do quartzo coincide com a oscilação dos circuitos. A minúscula placa de quartzo utilizada em relógios digitais e analógicos serve para a mesma função que osciladores de quartzo utilizados para controlar as frequências de rádio. O quartzo vibra mecanicamente em uma frequência constante que é função da espessura da placa e da orientação cristalográfica do fatiamento dentro do cristal de quartzo original. Essa frequência de quartzo controla acuradamente a frequência do circuito eletrônico no relógio.

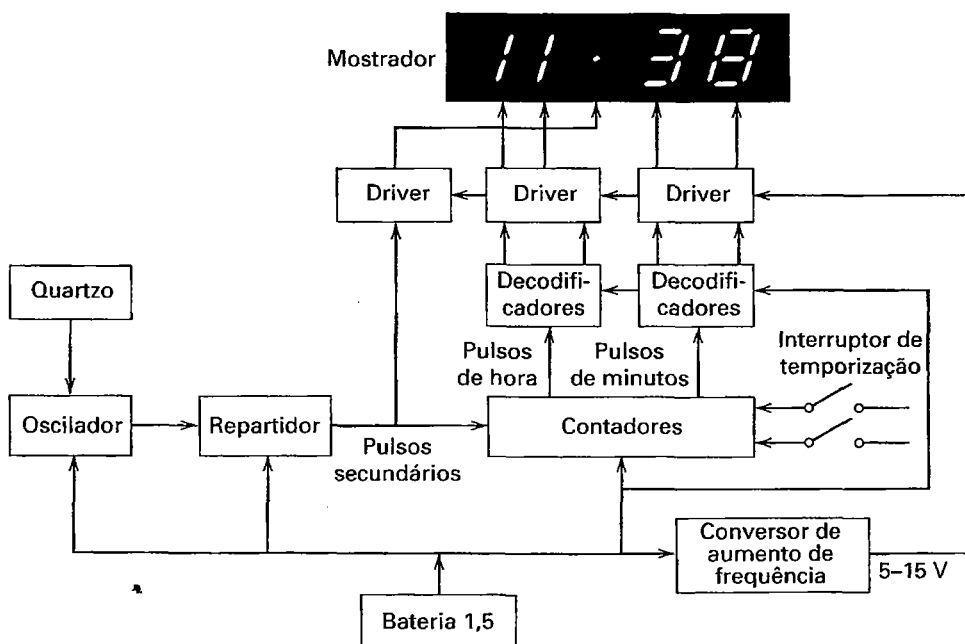



FIGURA 2.18 Fluxograma de um relógio de cristal líquido utilizando a propriedade piezoelétrica do quartzo. (Redesenhado conforme Burfoot, J.C. e G.W. Taylor. 1979. *Polar dieletrics and their applications*. University of California Press, Bekerley, California. Copyright © 1979, Jack Burfoot and George Taylor.)

* N. de R.T.: Não recomendamos que testes de paladar sejam utilizados com espécimes de proveniência desconhecida, pois podem estar sujeitos à contaminação, bem como danificar os dentes.

O circuito conta a oscilação do cristal e provê o tempo digital mostrado no relógio.

A Figura 2.18 é uma ilustração do esquema básico de um relógio de cristal líquido que mostra as horas e os minutos. O cristal de quartzo controla um circuito de oscilação, que, por sua vez, gera pulsos em intervalos de um segundo. Esses pulsos "de segundo" são contados para produzir pulsos "de minuto" e "de hora". Cada um desses pulsos é decodificado para prover resultados para o mostrador digital do relógio. Alimentado por uma bateria de óxido de prata de 1,5 V, a placa de quartzo vibra aproximadamente 100.000 vezes por segundo. Hoje, um relógio de quartzo barato é mais acurado que o melhor relógio mecânico já feito, e os relógios de quartzo de precisão são acurados em um segundo por 10 anos.

A propriedade piezoelétrica da turmalina é conhecida a quase tanto tempo como a do quartzo; porém, comparada com o quartzo, a turmalina é um oscilador de rádio menos efetivo e menos abundante em ocorrência. Ainda assim, pequenas quantidades dela são utilizadas hoje em medidores piezoelétricos de pressão. Na turmalina, que tem simetria romboédrica-hexagonal (veja Capítulo 6), o eixo *c* vertical é um eixo polar. Placas cortadas perpendicularmente a essa direção geram uma corrente elétrica quando submetidas a uma pressão temporária. A corrente gerada é proporcional à área da placa e à pressão. Medidores de turmalina foram desenvolvidos para registrar a pressão da primeira bomba em 1945 e, desde então, são usados pelos Estados Unidos em cada explosão atômica. Pressões menores podem também ser registradas por esse mineral, tais como as geradas por tiros de rifle ou pela arrebentação batendo em um quebra-mar.

Piroeletricidade

Quando aquecidos, certos minerais também podem desenvolver uma carga elétrica. Esses minerais são denominados **piroelétricos**. O calor faz a estrutura mineral se distorcer e desloca mutuamente entre si as cargas positivas e negativas. O calor não é direcional (distintamente da pressão); consequentemente, apenas minerais que têm propriedades específicas (tais como uma única direção cristalográfica polar) podem se tornar piroelétricos. A turmalina é piroelétrica, bem como piezoelétrica.

Este capítulo provê a base para a avaliação das propriedades físicas diagnósticas apresentadas pelos minerais. Para se entender a origem de cada uma dessas propriedades, um mineral deve ser examinado na escala atômica. Os capítulos seguintes provêm os conceitos básicos das estruturas minerais, que são fundamentais para uma compreensão das propriedades macroscópicas.

Referências e leituras adicionais

Broz, M.E., R.F. Cook, and D.L. Whitney. 2006. Microhardness, toughness, and modulus of Mohs scale minerals. *American Mineralogist* 91: 135-142.

Hochleitner, R. 1994. *Minerals, classifying and collecting them.* Barron's Educational Series, Inc. Hauppauge, New York.

Hurbult, C.S., Jr. and W.E. Sharp. 1998. *Dana's minerals and how to study them.* 4ª ed. Wiley, New York.

Keffer, F. 1967. The magnetic properties of minerals. *Scientific American* 217: 222-38.

Klein, C. 2008. *Minerals and rocks: Exercises in crystal and mineral chemistry, crystallography, X-ray powder diffraction, mineral and rock identification, and ore mineralogy.* 3ª ed. Wiley, New York.

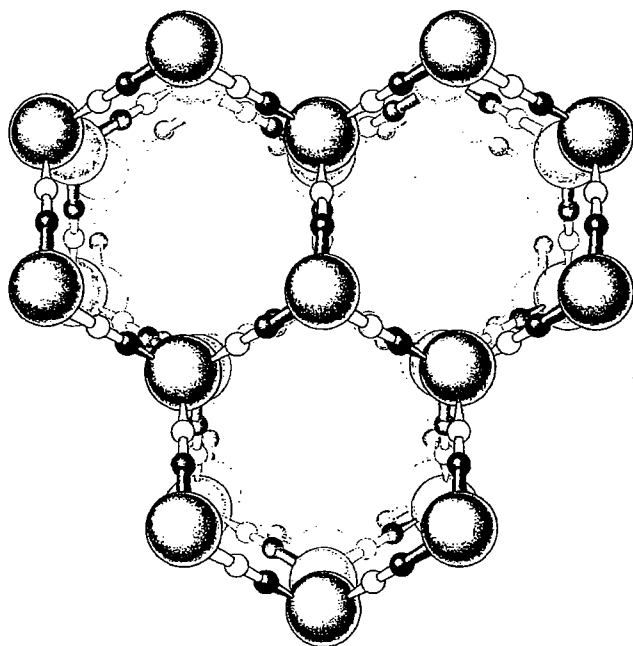
Loeffler, B.M., and R.G. Burns. 1976. Shedding light on the color of gems en minerals. *American Mineralogist* 64: 636-47.

Simons and Schuster's guide to rock and minerals. 2004. Simons and Schuster, New York.

Zussman, J. 1977. *Physical methods in determinative mineralogy.* Academic Press, New York.

CAPÍTULO

3

Elementos de Química Cristalina

Vista em perspectiva de uma pequena parte da estrutura cristalina do gelo (simetria hexagonal). Esta estrutura é sustentada por ligações de hidrogênio. As esferas grandes são átomos de oxigênio e as pequenas (escuras e claras) são átomos de hidrogênio. Cada hidrogênio se posiciona entre dois átomos de oxigênio em uma das duas posições apresentadas. Duas são próximas, a 1,0Å e duas são distantes, a 1,8Å, em um arranjo tetraédrico. Notar os "canais" abertos nesta estrutura, o que explica a baixa densidade do gelo (se comparado com a água) e a sua capacidade de flutuar. O gelo I é uma das diversas formas de gelo (conhecidas como polimorfos) e cristaliza sob pressão atmosférica.

Minerais são compostos de elementos químicos. Consequentemente, os princípios químicos são um dos componentes essenciais das ciências dos minerais. A maneira como os elementos químicos são unidos, a ligação química, determina muitas das propriedades físicas apresentadas pelos minerais. Para entender essas conexões, este capítulo revisa conceitos básicos dos elementos químicos, os mecanismos pelos quais os elementos são unidos para formar um sólido, as relações entre as ligações e o comportamento e a composição dos minerais, e outros aspectos importantes dos átomos e íons relacionados aos minerais e às estruturas que eles originam.

Os elementos químicos combinam-se de diversas maneiras para produzir os inúmeros minerais que constituem os blocos formadores da Terra. Portanto, a compreensão dos aspectos básicos da química é essencial para o entendimento do comportamento e das propriedades dos minerais e para fornecer informações sobre a Terra, sobre os planetas e sobre outros materiais. Uma breve revisão dos aspectos fundamentais do átomo: prótons, elétrons e nêutrons, abre este capítulo. Apesar de muitas outras partículas subatômicas terem sido descobertas, estas não são importantes no escopo da mineralogia.

O átomo

O **átomo** é a menor subdivisão da matéria que retém as características do elemento. Consiste em um núcleo muito pequeno e maciço, composto por **prótons** e **nêutrons** (Tabela 3.1), cercado por uma região muito maior, esparsamente ocupada por **elétrons**. Cada próton carrega uma carga unitária positiva; o nêutron, como indica o nome, é eletricamente neutro; e o elétron, tem uma carga unitária negativa (Tabela 3.1). A diferença fundamental entre átomos de diferentes elementos está na carga elétrica do núcleo. Esta carga positiva é igual ao número de prótons. Este número, igual ao número de elétrons em um átomo não carregado, é chamado de **número atômico (=Z)**. A soma do número de prótons e nêutrons determina a **massa característica**, ou número de massa de um elemento e é baseada em *unidades de massa atômica* (*UMA*). A UMA é definida como exatamente 1/12 da massa do átomo de carbono 12 (^{12}C). Tradicionalmente, esse é chamado de *peso atômico* (*pa*), mas a sua medida é mais adequadamente denominada de *massa*. A massa do átomo está concentrada no núcleo, porque a massa de um elétron equivale a somente 1/1.837 da massa do próton. O átomo mais simples é o do

TABELA 3.1 Algumas partículas atômicas*

Partícula	Símbolo	Unidade de massa atômica	Carga relativa
Elétron	*e*	0,0005486	−1
Próton	*p*	1,007276	+1
Nêutron	*n*	1,008665	0

* Considerações sobre outras partículas descobertas em estudos de física de alta energia são desnecessárias neste contexto.

hidrogênio, que consiste em um próton e um elétron (Fig. 3.1), Z=1 e a sua massa atômica = 1,00794. Os átomos dos outros elementos têm desde 2 prótons (hélio, He, Z=2) até 116 prótons (Uuh, Z=116) (Tabela 3.2). Estes elementos são agrupados na tabela periódica de elementos (ver a contracapa final deste livro para Z=1 a Z= 109).

Átomos do mesmo elemento (com o mesmo número de prótons), mas com diferentes números de nêutrons são chamados de **isótopos**. A adição de um nêutron não modifica a carga elétrica do átomo, mas muda a sua massa. Por exemplo, o oxigênio (*Z*=8) tem 3 isótopos, o mais comum deles tem um núcleo com 8 prótons e 8 nêutrons e é chamado de ^{16}O. Isótopos mais raros e mais pesados de oxigênio têm 8 prótons e 9 ou 10 nêutrons, são eles o ^{17}O e ^{18}O respectivamente. Do mesmo modo, o hidrogênio, H, pode ocorrer em várias formas isotópicas. O elemento H (*Z*=1) consiste em 1 próton e um elétron. O isótopo de H com um nêutron no núcleo é o ^{2}H, conhecido como deutério (D), e o isótopo com 2 nêutrons no núcleo é o ^{3}H, trítio (T). Uma ilustração esquemática de alguns isótopos selecionados é apresentada na Fig. 3.2.

Embora os átomos sejam tão pequenos que suas imagens possuam baixa resolução mesmo em potentes microscópios eletrônicos de alta resolução, os seus tamanhos podem ser deduzidos a partir de medidas das distâncias interatômicas. Os raios atômicos são expressos em nanômetros ou em ângstrons (1 nanômetro (nm) = 10 ângstrons (Å). Por exemplo, o menor átomo, o hidrogênio, tem um raio de somente 0,46 Å, enquanto que o maior átomo, o césio, tem raio de 2,72 Å.

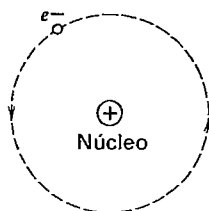



FIGURA 3.1 Representação esquemática do átomo do hidrogênio baseada no modelo de Niels Bohr. Um único elétron (e⁻) se move em uma órbita ao redor do núcleo (composto somente por um próton), como no sistema planetário.

Embora os elétrons e o núcleo sejam extremamente pequenos, o diâmetro do átomo corresponde a aproximadamente 10.000 vezes o diâmetro do seu núcleo. Quase todo o volume do átomo é ocupado pelos seus elétrons, que preenchem o espaço ao redor do núcleo. A distribuição dos elétrons define o seu tamanho e estes elétrons mantêm a estrutura do mineral unida.

Configuração eletrônica

Os elétrons orbitam ao redor do núcleo central. A sua órbita não é aleatória, ela é sistematicamente organizada. No modelo atômico de Bohr (seg. Niels Bohr, 1913; ver o Apêndice 2 para mais detalhes), os elétrons são distribuídos em órbitas específicas de níveis discretos de energia, geralmente referidas como camadas. Embora o modelo de Bohr seja amplamente aceito, ele não explica de maneira satisfatória observações importantes sobre a ausência de radiação dos elétrons orbitantes. Em 1923, de Broglie demonstrou que os elétrons têm propriedades idênticas às de ondas e tornou-se impossível ver os elétrons como localizados em um lugar específico em um determinado momento (o princípio da incerteza de Heisenberg). Em 1926, todo este desenvolvimento foi incorporado em um novo modelo atômico por Schrödinger, e expresso na forma de uma equação de onda (ver Apêndice 2 para mais detalhes).

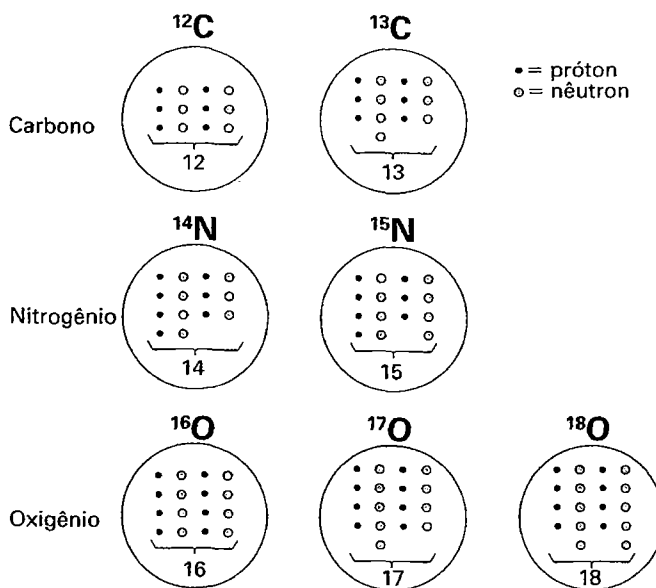



FIGURA 3.2 Ilustração esquemática do conteúdo de prótons e nêutrons no núcleo de vários elementos. Os isótopos na primeira coluna têm igual número de prótons e de nêutrons; os da segunda coluna têm um nêutron extra; e os isótopos da terceira coluna têm 2 nêutrons extras.

TABELA 3.2 Lista alfabética dos elementos, seus símbolos, número atômico e peso atômico

Nome	Símbolo	Número atômico, Z	Peso atômico*	Nome	Símbolo	Número atômico, Z	Peso atômico*
Actínio	Ac	89	227,0278	Lutécio	Lu	71	174,967
Alumínio	Al	13	26,98154	Magnésio	Mg	12	24,305
Amerício	Am	95	(243)	Manganês	Mn	25	54,9380
Antimônio	Sb	51	121,75	Meitnério	Mt	109	(268)
Argônio	Ar	18	39,948	Mendelévio	Md	101	(258)
Arsênio	As	33	74,9216	Mercúrio	Hg	80	200,59
Astatínio	At	85	~210	Molibdênio	Mo	42	95,94
Bário	Ba	56	137,33	Neodímio	Nd	60	144,24
Berilo	Be	4	9,01218	Neônio	Ne	10	20,179
Berquélio	Bk	97	(247)	Netúnio	Np	93	237,0482
Bismuto	Bi	83	208,9804	Nióbio	Nb	41	92,9064
Bóhrio	Bh	107	(264,12)	Níquel	Ni	28	58,70
Boro	B	5	10,81	Nitrogênio	N	7	14,0067
Bromo	Br	35	79,904	Nobélio	No	102	(259)
Cádmio	Cd	48	112,41	Ósmio	Os	76	190,2
Cálcio	Ca	20	40,08	Ouro	Au	79	196,9665
Califórnio	Cf	98	(251)	Oxigênio	O	8	15,9994
Carbono	C	6	12,011	Paládio	Pd	46	106,4
Cério	Ce	58	140,12	Platina	Pt	78	195,09
Césio	Cs	55	132,9054	Plutônio	Pu	94	(244)
Chumbo	Pb	82	207,2	Polônio	Po	84	(209)
Cloro	Cl	17	35,453	Potássio	K	19	39,0983
Criptônio	Kr	36	83,80	Praseodímio	Pr	59	140,9077
Cromo	Cr	24	51,996	Prata	Ag	47	107,868
Cobalto	Co	27	58,9332	Promécio	Pm	61	(145)
Cobre	Cu	29	63,546	Protactínio	Pa	91	231,0359
Cúrio	Cm	96	(247)	Rádio	Ra	88	226,0254
Darmstádio	Ds	110	281	Radônio	Rn	86	(222)
Disprósio	Dy	66	162,50	Rênio	Re	75	186,207
Dúbnio	Db	105	(262,1144)	Ródio	Rh	45	105,9055
Einsteinio	Es	99	(252)	Roentgênio	Rg	111	272
Enxofre	S	16	32,064	Rubídio	Rb	37	85,4678
Érbio	Er	68	167,26	Rutênio	Ru	44	101,07
Escândio	Sc	21	44,9559	Rutherfórdio	Rf	104	(261,1089)
Estanho	Sn	50	118,69	Samário	Sm	62	150,4
Estrôncio	Sr	38	87,62	Seabórgio	Sg	106	(263,1186)
Európio	Eu	63	151,96	Selênio	Se	34	78,96
Férmio	Fm	100	(257)	Silício	Si	14	28,0855
Ferro	Fe	26	55,847	Sódio	Na	11	22,98977
Flúor	F	9	18,998403	Tálio	Tl	81	204,37
Fósforo	P	15	30,973776	Tântalo	Ta	73	180,9479
Frâncio	Fr	87	(223)	Tecnécio	Tc	43	98,906
Gadolínio	Gd	64	157,25	Telúrio	Te	52	127,60
Gálio	Ga	31	69,72	Térbio	Tb	65	158,9254
Germânio	Ge	32	72,59	Titânio	Ti	22	47,90
Háfnio	Hf	72	178,498	Tório	Th	90	232,0381
Hássio	Hs	108	(265,1306)	Túlio	Tm	69	168,9342
Hélio	He	2	4,00260	Tungstênio	W	74	183,85
Hidrogênio	H	1	1,0079	Unúmbio	Uub	112	285
Hólmio	Ho	67	164,9304	Unumpêntio	Uup	115	288
Índio	In	49	114,82	Ununéxio	Uuh	116	292
Iodo	I	53	126,9045	Ununquádio	Uuq	114	289
Irídio	Ir	77	192,22	Unúntrio	Uut	113	284
Itérbio	Yb	70	173,04	Urânio	U	92	238,029
Ítrio	Y	39	88,9059	Vanádio	V	23	50,9415
Lantânio	La	57	138,9055	Xenônio	Xe	54	131,30
Laurêncio	Lr	103	(260)	Zinco	Zn	30	65,38
Lítio	Li	3	6,941	Zircônio	Zr	40	91,22

* Os valores entre parênteses representam a massa do isótopo mais estável conhecida.

Os aspectos importantes destes desenvolvimentos estão a seguir. Para especificar completamente a posição de um elétron no espaço tridimensional, são necessários três números quânticos:

1. O *número quântico principal, n*
2. O *número quântico azimutal* (ou *número quântico de forma orbital*), *l*
3. O *número quântico magnético, m*

Esses três números quânticos resultam da solução da equação de onda de Schröndiger e representam parâmetros na formulação matemática de ψ (a função de probabilidade de densidade de elétron; ver Apêndice 2 para mais detalhes).

Em três dimensões, como em um átomo, o *número quântico principal, n*, é uma função da distância *r* do elétron em relação ao seu núcleo. Portanto, ele reflete o volume efetivo (ou o raio médio) de um orbital eletrônico e pode ter qualquer valor integral positivo de 1 a infinito (1,2,3,...∞). Ele também reflete os níveis de energia em um átomo. Quanto maior o valor de *n*, maior é a energia média dos níveis pertencentes à camada. Assim como na teoria de Bohr, *n* é correlacionado com as camadas: $n=1$ define a camada K; $n=2$ define a camada L; $n=3$ define a camada M, e assim por diante. *n* determina a posição das linhas horizontais na tabela periódica (ver a contracapa final deste livro).

Como exemplo, a probabilidade de encontrar um elétron a uma distância *r* do núcleo é dada por $4\pi r^2\psi^2$ (ψ é explicado no Apêndice 2). A Fig. 3.3 mostra esta distribuição para o orbital-*s* do átomo de hidrogênio. (As funções de onda que descrevem os movimentos de um elétron são chamadas de *orbitais*, para diferenciar das órbitas do modelo de Bohr.) Esta curva mostra que o elétron ocupa todo o volume especificado ao redor do núcleo, mas que ele é mais frequentemente encontrado a uma distância r_0, o raio previsto no modelo atômico de Bohr (ver Apêndice 2 para detalhes).

FIGURA 3.3 A distribuição radial ($4\pi r^2\psi^2$) para o orbital *s* com o aumento da distância (*r*) a partir do núcleo. O eixo vertical mede a probabilidade de encontrar a uma dada distância do núcleo. O valor máximo nessa função coincide com r_0, o raio da menor órbita no modelo atômico de Bohr.

O *número quântico azimutal* (ou *número quântico de forma orbital* ou *número quântico do momento angular*), *l*, determina a forma geral da região na qual o elétron se movimenta (isto é, a forma do orbital) e, em certo grau, a sua energia. Para uma dada camada, *l* pode ter valores de 0,1,2,3,... até um valor máximo de ($n-1$) para a camada. Isto significa que para a camada K, com $n=1$, o único valor de *l* possível é $l=0$. Quando $n=2$ (camada l), dois valores de *l* são possíveis, 0 e 1, resultando em dois **subníveis** para a camada L. Os valores de *l* que são possíveis para cada valor de *n* são apresentados na Tabela 3.3. Consequentemente, o número de subníveis em qualquer camada é igual ao seu valor de *n* (ver a Tabela 3.3). Embora um elétron possa estar em qualquer lugar ao redor do seu núcleo. Estatisticamente ele passará a maior parte do seu tempo dentro do volume do seu subnível. Os subníveis são representados pelas letras *s, p, d, f*,.... Estas letras diferenciam subníveis de diferentes formas: o orbital *s* tem forma esférica, o orbital *p* tem forma de halteres e o orbital *d* tem várias formas (Fig. 3.4)

TABELA 3.3 Notação quântica e distribuição dos elétrons

Camadas e principais níveis de energia (*n*)	Subníveis de energia	Número de orbitais		Número máximo de elétrons	
K ($n=1$)	1*s*($l=0$)	1	1	2	2
L ($n=2$)	2*s*($l=0$)	1	4	2	8
	2*p*($l=1$)	3		6	
M ($n=3$)	3*s*($l=0$)	1	9	2	18
	3*p*($l=1$)	3		6	
	3*d*($l=2$)	5		10	
N ($n=4$)	4*s*($l=0$)	1	16	2	32
	4*p*($l=1$)	3		6	
	4*d*($l=2$)	5		10	
	4*f*($l=3$)	7		14	
O ($n=5$)	5*s*($l=0$)	1	16	2	50*
	5*p*($l=1$)	3		6	
	5*d*($l=2$)	5		10	
	5*f*($l=3$)	7		14	
P ($n=6$)	6*s*($l=0$)	1		2	72*
	6*p*($l=1$)	3		6	
	6*d*($l=2$)	5		10	
Q ($n=7$)	7*s*($l=0$)	1		2	98*

* Este número não é atingido em átomos encontrados na natureza.

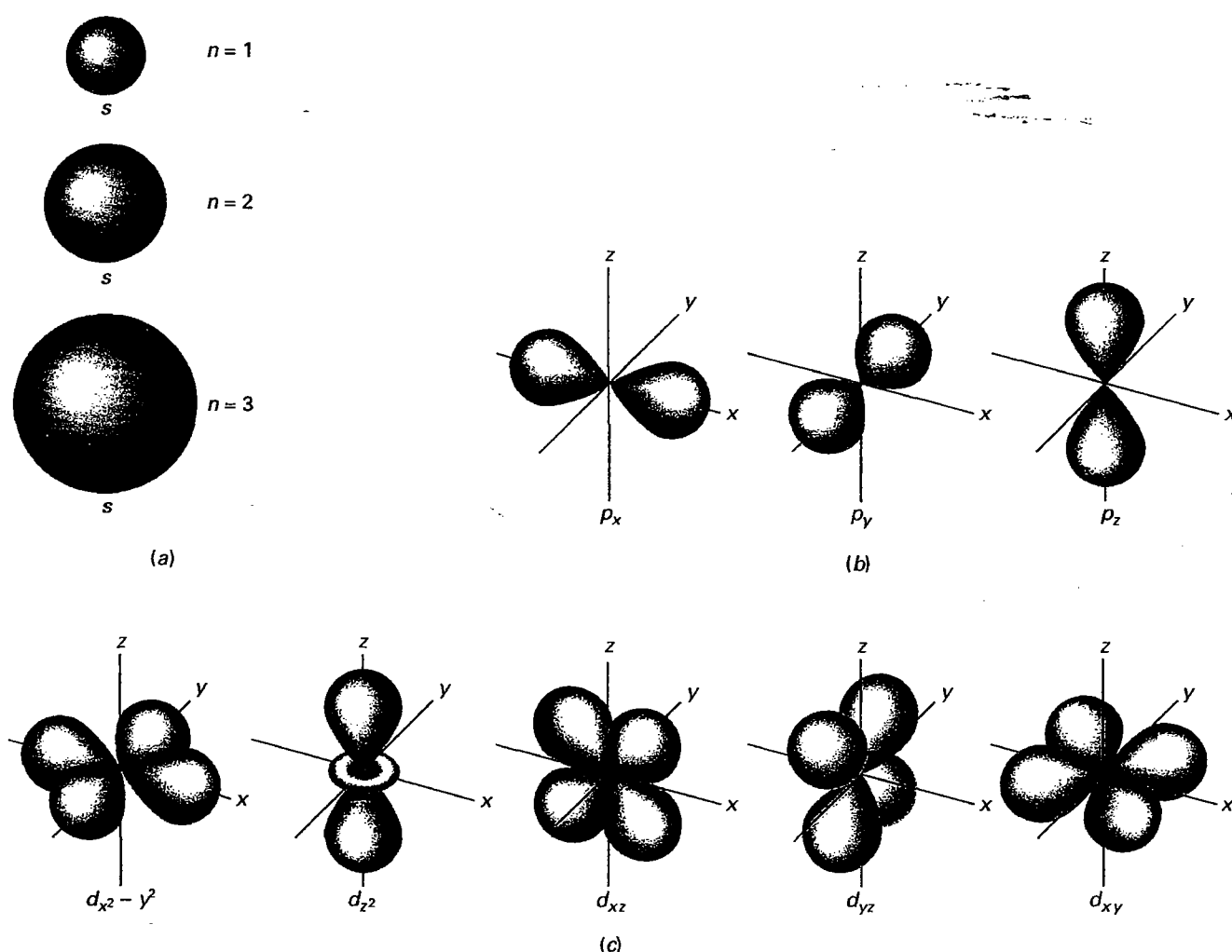



FIGURA 3.4 Superfícies mostrando a dependência angular da função ψ^2 dos orbitais *s*, *p* e *d* do átomo de hidrogênio. Estas funções de onda angulares podem ser vistas como a probabilidade da distribuição dos elétrons. (a) Orbitais esféricos *s*. (b) Orbitais *p* com formas de halteres. (c) Vários orbitais *d* com formas lobadas.

Os vários estados de l (0,1,2,3,..., > $n - 1$) possuem a seguinte designação alfabética:

Valores de l	0	1	2	3	4	5	6...
Designação do subnível	*s*	*p*	*d*	*f*	*g*	*h*	*i*...

As letras *s, p, d* e *f* são abreviações dos termos espectroscópicos em inglês *sharp, principal, diffuse* e *fundamental*, respectivamente.* A discussão será limitada aos subníveis *s, p, d* e *f* porque estes são povoados por elétrons nos átomos em seus mais baixos estados de energia, ou estado fundamental. Para designar um subnível dentro de um nível, o valor de n (para o nível) é seguido pela letra de designação do subnível. Assim, o subnível 2*s* é um subnível do segundo nível ($n = 2$), com $l = 0$. O subnível 3*d* é um subnível do terceiro nível ($n = 3$), com $l = 2$.

O *número quântico magnético, m*, restringe a orientação e a forma de cada tipo de orbital. Ele possui valores inteiros que variam de $-l$ a $+l$, de forma que o número de orbitais dentro de um subnível seja $2l + 1$. Quando $l = 0$, somente um valor de m é permitido, $m = 0$. Isto significa que o subnível *s* tem somente um orbital (o orbital *s*) e tem forma esférica (Fig. 3.4a). Para o subnível *p*, $l = 1$ e resulta em m $-1, 0 +1$, ou três orientações (orbitais bilobados como na Fig. 3.4b). O subnível *d* com $l = 2$ resulta em m $-2, -1, 0, +1, +2$, ou cinco orientações de orbitais (Fig. 3.4c; orbitais quadrilobados). Os orbitais *f* são geometricamente complexos e difíceis de ilustrar.

Além dos três números quânticos *n, l* e *m* (que obedecem à solução da equação de ondas; ver Apêndice 2), existe um quarto número quântico, o *número quântico spin, s*, que define o sentido de giro do elétron no espaço. Como o elétron só pode girar em um de dois sentidos ao redor do seu eixo, ele possui somente dois valores, $+½$ e $-½$, geralmente representando um giro para a direita e para a esquerda respectivamente. Um elétron orbitante pode produzir um campo

* *Sharp* = nítido, agudo; *principal* = principal; *diffuse* = difuso; *fundamental* = fundamental.

magnético. Um campo magnético é produzido pelo movimento da carga elétrica, da mesma maneira que é produzido por uma corrente elétrica movendo-se através de um fio enrolado. Um elétron girando, comporta-se como uma pequena bússola com polos norte e sul e pode produzir um campo magnético enquanto se move em sua órbita, tanto a partir do seu movimento orbital, quanto do seu giro. Na Fig. 3.5, que ilustra o movimento orbital e o giro de um elétron, o campo magnético geral é representado por H. Como o elétron giratório se comporta como uma pequena bússola haverá uma interação entre H (a força do campo magnético) e o campo produzido pelo giro axial do elétron. O giro axial do elétron irá reforçar ou se opor à força do campo (H), dependendo do sentido do giro ser no horário ou anti-horário. [Observe que na figura do giro do elétron (Fig. 3.5), o elétron está representado como uma partícula carregada e não como uma função de onda.]

Para marcar os sentidos de giro do elétron em um átomo, um elétron com seu giro associado (em um sentido) é indicado por uma seta apontando para cima, ↑, e um elétron com giro inverso (no sentido oposto) por uma seta apontando para baixo, ↓. Para indicar a distribuição dos elétrons entre os orbitais, as setas são colocadas sobre as barras que simbolizam os orbitais, tais como

H $\underset{1s}{\underline{\uparrow}}$ He $\underset{1s}{\underline{\uparrow\downarrow}}$

Li $\underset{1s}{\underline{\uparrow\downarrow}}\ \underset{2s}{\underline{\uparrow}}$ Be $\underset{1s}{\underline{\uparrow\downarrow}}\ \underset{2s}{\underline{\uparrow\downarrow}}$

e

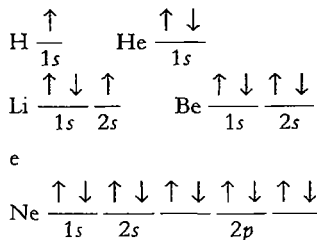
Ne $\underset{1s}{\underline{\uparrow\downarrow}}\ \underset{2s}{\underline{\uparrow\downarrow}}\ \underbrace{\underline{\uparrow\downarrow}\ \underline{\uparrow\downarrow}\ \underline{\uparrow\downarrow}}_{2p}$

Dois elétrons emparelhados no mesmo orbital têm sentidos de giro opostos entre si (ver a discussão do princípio de exclusão de Pauling que segue). Os momentos magnéticos destes elétrons emparelhados anulam um ao outro (Tabela 10.4), enquanto um momento magnético efetivo é o resultado de elétrons não emparelhados nos orbitais mais externos. Além disso, quando muitos átomos estão juntos nos materiais, e quando os giros para a direita e esquerda são balanceados, não é produzido momento magnético final. Se os giros não são balanceados, um momento magnético final é produzido e resulta em um campo magnético. Este momento magnético dá origem ao magnetismo encontrado em certos minerais, tais como a magnetita (ver Capítulo 10 para discussão sobre magnetismo).

FIGURA 3.5 Movimentos do orbital e spin de um elétron. O campo magnético H é o resultado do movimento do elétron no orbital. O spin do elétron pode reforçar ou se opor ao campo magnético H, dependendo do sentido de rotação do spin (sentido horário ou anti-horário).

Em resumo, a cada elétron em um átomo podem ser associados valores para os quatro números quânticos, *n, l, m* e *s*, os quais determinam o orbital no qual o elétron ocorre e o sentido no qual ele gira. Existe, entretanto, uma restrição nos valores que estes números quânticos podem ter. O **Princípio de Exclusão de Pauli** diz que *dois elétrons em um átomo não podem ter os mesmos quatro números quânticos.* Isto limita o número de elétrons em um dado orbital a dois, e determina que os dois elétrons devem girar em sentidos opostos (com valores

TABELA 3.4 Resumo dos três números quânticos

Número quântico principal, *n* (nível)	Número quântico azimutal, *l*, subnível	Designação do subnível	Número quântico magnético, *m* (orbital)	Número de orbitais no subnível	Número máximo de elétrons	
1 (K)	0	1*s*	0	1	2	2
2 (L)	0	2*s*	0	1	2	8
	1	2*p*	−1, 0, +1	3	6	
3 (M)	0	3*s*	0	1	2	18
	1	3*p*	−1, 0, +1	3	6	
	2	3*d*	−2, −1, 0, +1, +2	5	10	
4 (N)	0	4*s*	0	1	2	32
	1	4*p*	−1, 0, +1	3	6	
	2	4*d*	−2, −1, 0, +1, +2	5	10	
	3	4*f*	−3, −2, −1, 0, +1, +2, +3	7	14	

de s de $+\frac{1}{2}$ e $-\frac{1}{2}$). Portanto, o número máximo de elétrons que pode ocorrer nos vários subníveis (s, p, d e f) também é limitado. Por exemplo, o subnível s tem somente um orbital e, portanto, pode alojar no máximo dois elétrons; o subnível p tem três orbitais e, portanto, pode alojar no máximo seis elétrons. Isto está ilustrado na Tabela 3.4.

As energias relativas dos níveis, subníveis e orbitais em átomos com mais de um elétron estão ilustradas na Fig. 3.6. Esta figura mostra que a energia de um nível aumenta com o aumento do valor do número quântico principal, n. Mostra também que à medida que aumenta o valor de n, ocorre uma sobreposição nos níveis de energia dos subníveis para valores de $n = 3$ e maiores. Ou seja, o subnível $4s$ tem energia relativa mais baixa do que o subnível $3d$. Esta sobreposição se torna mais comum nos níveis mais elevados. Esta sequência de níveis de energia é crítica no arranjo dos elétrons no átomo. Em geral, aqueles de mais baixa energia são preenchidos antes que os níveis de energia mais alta; $4s$ será preenchido antes que $3d$, por exemplo.

O simbolismo para resumir uma configuração de elétrons em um átomo é o seguinte: O símbolo de cada orbital é seguido por um expoente indicando o número de elétrons presente no orbital. O símbolo da configuração atômica do silício ($Z = 14$) é $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$, significando que há dois elétrons nos orbitais $1s$ e $2s$, seis no orbital $2p$ e dois nos orbitais $3s$ e $3p$.

A Tabela 3.5 apresenta uma lista da notação simbólica da estrutura eletrônica para os elementos de $Z = 1$ a 37. A tabela completa das configurações eletrônicas dos elementos é apresentada na Tabela 3.6.

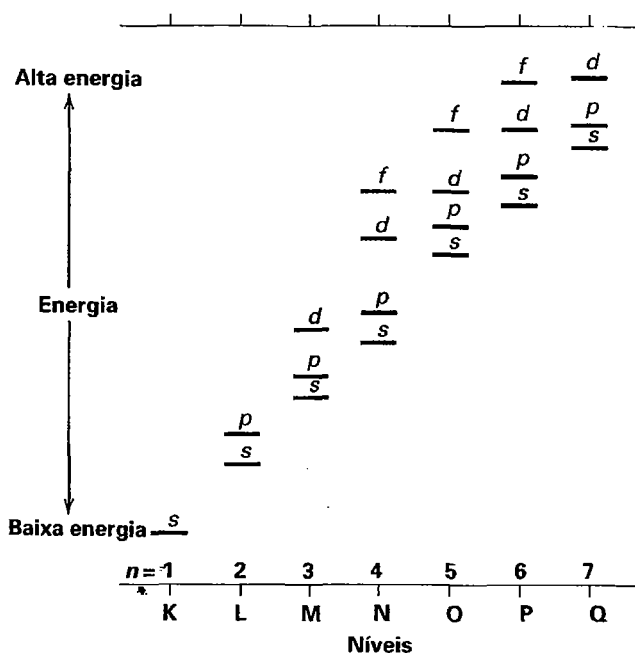



FIGURA 3.6 Energias relativas dos orbitais em átomos neutros, isolados e que contêm mais de um elétron.

TABELA 3.5 Potenciais de primeira ionização, valores de eletronegatividade e estrutura eletrônica dos elementos de número atômico até 37

Z	Elemento	Primeiro potencial de ionização em elétron-volts (e.v.)*, de ionização†	Eletronegatividade‡	Estrutura eletrônica
1	H	13,598	2,1	$1s^1$
2	He	24,587	0	$1s^2$
3	Li	5,392	1,0	$1s^2 2s^1$
4	Be	9,322	1,5	$1s^2 2s^2$
5	B	8,298	2,0	$1s^2 s^2 p^1$
6	C	11,260	2,5	$1s^2 2s^2 2p^2$
7	N	14,534	3,1	$1s^2 2s^2 2p^3$
8	O	13,618	3,5	$1s^2 2s^2 2p^4$
9	F	17,422	4,1	$1s^2 2s^2 2p^5$
10	Ne	21,564	0	$1s^2 2s^2 2p^6$
11	Na	5,139	1,0	$[Ne]3s^1$
12	Mg	7,646	1,3	$[Ne]3s^2$
13	Al	5,986	1,5	$[Ne]3s^2 3p^1$
14	Si	8,151	1,8	$[Ne]3s^2 3p^2$
15	P	10,486	2,1	$[Ne]3s^2 3p^3$
16	S	10,360	2,4	$[Ne]3s^2 3p^4$
17	Cl	12,967	2,9	$[Ne]3s^2 3p^5$
18	Ar	15,759	0	$[Ne]3s^2 3p^6$
19	K	4,341	0,9	$[Ar]4s^1$
20	Ca	6,113	1,1	$[Ar]4s^2$
21	Sc	6,54	1,2	$[Ar]3d^1 4s^2$
22	Ti	6,82	1,3	$[Ar]3d^2 4s^2$
23	V	6,74	1,5	$[Ar]3d^3 4s^2$
24	Cr	6,766	1,6	$[Ar]3d^5 4s^1$
25	Mn	7,435	1,6	$[Ar]3d^5 4s^2$
26	Fe	7,870	1,7	$[Ar]3d^6 4s^2$
27	Co	7,86	1,7	$[Ar]3d^7 4s^2$
28	Ni	7,635	1,8	$[Ar]3d^8 4s^2$
29	Cu	7,726	1,8	$[Ar]3d^{10} 4s^1$
30	Zn	9,394	1,7	$[Ar]3d^{10} 4s^2$
31	Ga	5,999	1,8	$[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^1$
32	Ge	7,899	2,0	$[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^2$
33	As	9,81	2,2	$[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^3$
34	Se	9,752	2,5	$[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^4$
35	Br	11,814	2,8	$[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^5$
36	Kr	13,999		$[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^6$
37	Rb	4,177	0,9	$[Kr]5s^1$

* e.v. = elétron-volt = 23 kilocalorias/mol

† Extraído de Lide, D.R., Ed. 1991. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 72ª ed. CRC Press, Boca Raton, Flórida, EUA.

‡ Extraído de Brady, J.E., Russel, J.W. and Holum, J.R. 2000. *Chemistry, matter and its changes.* 3ª Ed. Wiley, New York.

Estes aspectos básicos dos elementos químicos controlam as estruturas dos minerais e explicam muitas de suas propriedades físicas, desde o magnetismo até a cor. Além disso, a tabela periódica é uma ferramenta valiosa para o entendimento das ligações químicas e da variabilidade química nos minerais.

TABELA 3.6 Configuração eletrônica dos átomos

Camada	K	L		M			N			O					P			Q
Elemento	1*s*	2*s*	2*p*	3*s*	3*p*	4*s*	4*p*	4*d*	4*f*	5*s*	5*p*	5*d*	5*f*	5*g*	6*s*	6*p*	6*d*	7*s*
1. H	1																	
2. He	2																	
3. Li	2	1																
4. Be	2	2																
5. B	2	2	1															
6. C	2	2	2															
7. N	2	2	3															
8. O	2	2	4															
9. F	2	2	5															
10. Ne	2	2	6															
11. Na	2	2	6	1														
12. Mg	2	2	6	2														
13. Al	2	2	6	2	1													
14. Si	2	2	6	2	2													
15. P	2	2	6	2	3													
16. S	2	2	6	2	4													
17. Cl	2	2	6	2	5													
18. Ar	2	2	6	2	6													
19. K	2	2	6	2	6	1												
20. Ca	2	2	6	2	6	2												
21. Sc	2	2	6	2	6	1	2											
22. Ti	2	2	6	2	6	2	2											
23. V	2	2	6	2	6	3	2											
24. Cr	2	2	6	2	6	5	1											
25. Mn	2	2	6	2	6	5	2											
26. Fe	2	2	6	2	6	6	2											
27. Co	2	2	6	2	6	7	2											
28. Ni	2	2	6	2	6	8	2											
29. Cu	2	2	6	2	6	10	1											
30. Zn	2	2	6	2	6	10	2											
31. Ga	2	2	6	2	6	10	2	1										
32. Ge	2	2	6	2	6	10	2	2										
33. As	2	2	6	2	6	10	2	3										
34. Se	2	2	6	2	6	10	2	4										
35. Br	2	2	6	2	6	10	2	5										
36. Kr	2	2	6	2	6	10	2	6										
37. Rb	2	2	6	2	6	10	2	6	1									
38. Sr	2	2	6	2	6	10	2	6	2									
39. Y	2	2	6	2	6	10	2	6	1	2								
40. Zr	2	2	6	2	6	10	2	6	2	2								
41. Nb	2	2	6	2	6	10	2	6	4	1								
42. Mo	2	2	6	2	6	10	2	6	5	1								
43. Tc	2	2	6	2	6	10	2	6	5	2								
44. Ru	2	2	6	2	6	10	2	6	7	1								
45. Rh	2	2	6	2	6	10	2	6	8	1								
46. Pd	2	2	6	2	6	10	2	6	10									
47. Ag	2	2	6	2	6	10	2	6	10	1								
48. Cd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2								
49. In	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	1							
50. Sn	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	2							
51. Sb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	3							
52. Te	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	4							
53. I	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	5							
54. Xe	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	6							

TABELA 3.6 Configuração eletrônica dos átomos

Camada / Elemento	K	L		M			N			O					P			Q
	1s	2s	2p	3s	3p	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	5g	6s	6p	6d	7s
55. Cs	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6			1			
56. Ba	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6			2			
57. La	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6	1		2			
*58. Ce	2	2	6	2	6	10	2	6	10	1	2	6	1		2			
*59. Pr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	2	6	1		2			
*60. Nd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	3	2	6	1		2			
*61. Pm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	4	2	6	1		2			
*62. Sm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	5	2	6	1		2			
*63. Eu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	6	2	6	1		2			
*64. Gd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6	1		2			
*65. Tb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	8	2	6	1		2			
*66. Dy	2	2	6	2	6	10	2	6	10	9	2	6	1		2			
*67. Ho	2	2	6	2	6	10	2	6	10	10	2	6	1		2			
*68. Er	2	2	6	2	6	10	2	6	10	11	2	6	1		2			
*69. Tm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	12	2	6	1		2			
*70. Yb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	13	2	6	1		2			
*71. Lu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	1		2			
72. Hf	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	2		2			
73. Ta	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	3		2			
74. W	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	4		2			
75. Re	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	5		2			
76. Os	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6		2			
77. Ir	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	7		2			
78. Pt	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	9		1			
79. Au	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		1			
80. Hg	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2			
81. Tl	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	1		
82. Pb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	2		
83. Bi	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	3		
84. Po	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	4		
85. At	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	5		
86. Rn	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6		
87. Fr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6		1
88. Ra	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6		2
89. Ac	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6	1	2
*90. Th	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6	2	2
*91. Pa	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	2	6	1	2
*92. U	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	3	2	6	1	2
*93. Np	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	4	2	6	1	2
*94. Pu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	6	2	6	1	2
*95. Am	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	7	2	6		2
*96. Cm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	7	2	6	1	2
*97. Bk	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	8	2	6	1	2
*98. Cf	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	10	2	6		2
*99. Es	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	11	2	6		2
*100. Fm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	12	2	6		2
*101. Mv	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	13	2	6		2
*102. No	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6		2

* Séries dos lantanídios e actinídios; algumas configurações incertas.

Elementos químicos, configuração eletrônica e a tabela periódica

A tabela periódica é o resultado ordenado das propriedades químicas básicas que dependem da natureza dos elétrons externos, os **elétrons de valência**. Estes são elétrons disponíveis para as ligações químicas que levam à combinação dos átomos para formar sólidos cristalinos. Assim, "os elétrons são a cola que mantém unidos os minerais".

A tabela periódica (ver nas páginas finais do livro) agrupa elementos que possuem caráter químico similar. E, como resultado desta similaridade (causada pela semelhança de sua configuração eletrônica externa), estes elementos geralmente têm comportamento químico similar. Quando são incorporados nos minerais, eles podem ser encontrados ocupando sítios cristalográficos similares nas estruturas dos minerais, resultando em comportamento mineral semelhante.

Embora a listagem alfabética dos elementos químicos (como na Tabela 3.2) seja útil como referência, ela não fornece nenhuma indicação quanto à regularidade do arranjo atômico ou a sua configuração eletrônica. A *tabela periódica* (ver nas páginas finais do livro) é a listagem mais amplamente usada de todos os elementos. Nesta tabela, os elementos estão dispostos em ordem crescente de número atômico (*Z*) porque esta organização exibe melhor o arranjo periódico das propriedades químicas e físicas dos elementos. Em outras palavras, a carga do núcleo (refletida no número atômico) e o número de elétrons no átomo neutro são os parâmetros que determinam a ordem na qual os elementos ocorrem. A tabela é organizada em *colunas*, também chamadas de *grupos*, com números romanos (I, II,...,VIII). Estes números são iguais ao número de elétrons contidos na camada mais externa do átomo. Por exemplo, todos os elementos na coluna I (Z= 1, 3, 11, 19, 37, 55 e 87) têm somente um elétron no orbital *s* da camada externa (ver também a Tabela 3.6). Todos os elementos na coluna II têm dois elétrons no orbital *s* da camada externa; os elementos da coluna III contêm três elétrons (dois *s* e um *p*). Os da coluna IV têm quatro elétrons (dois *s* e dois *p*), e assim por diante até a coluna VIII, cujos elementos (com exceção do He) têm oito elétrons na camada externa (dois *s* e seis *p*). O hélio possui dois elétrons no orbital *s*, preenchendo completamente a camada K. Assim, a coluna no extremo direito da tabela (VIII) contém átomos cujas camadas estão completamente preenchidas, são os elementos inertes ou **gases nobres.** *Esta é a configuração eletrônica mais estável.* Dentro das colunas, os átomos das linhas inferiores (isto é, aqueles com número quântico principal maior) são os maiores. Eles possuem mais elétrons, que se repelem entre si e ocupam um espaço maior ao redor do núcleo. O volume do espaço ocupado pelos elétrons aumenta o tamanho do átomo.

As *linhas* horizontais, também chamadas de *períodos*, são designadas pelos algarismos arábicos 1 a 7. Elas são equivalentes às camadas K, L, M, N,.... Dentro das linhas, da esquerda para a direita, a camada externa de um átomo é progressivamente preenchida, começando com o orbital *s* e terminando com os orbitais *p*. Os átomos com Z=39 a 48 (na linha 5), e com Z= 57 a 80 (na linha 6) são chamados de *elementos de transição*, porque os elétrons dos orbitais, além daqueles presentes no cálcio (Z = 20), preenchem as camadas internas. Por exemplo, na linha 4, os elementos com Z = 21 a 30 preenchem o orbital 3*d* da camada mais interna M. Na linha 6, os elementos com Z = 57 a 80 preenchem inicialmente os orbitais 4*f* e subsequentemente 5*d* no lado interno da camada P (Tabela 3.6). Os átomos têm tamanhos maiores nos extremos e menores em direção ao centro da tabela periódica. Isto ocorre porque, da esquerda para a direita, a carga do núcleo aumenta devido ao aumento do número de prótons. Esta carga atrai os elétrons até um número crítico de elétrons a partir do qual a interferência entre eles e a repulsão ultrapassa a atração aos prótons do núcleo. Isto origina uma nuvem difusa de elétrons e a um tamanho maior do átomo.

As duas grandes linhas abaixo da parte principal da tabela são conhecidas como a *série dos lantanídios* ou *elementos terras-raras* (ETR, Z = 58 até 71) e a *série dos actinídeos* (Z = 90 até 103). Estes elementos fazem parte do corpo da tabela, mas são colocados abaixo simplesmente por uma questão de espaço. A maioria dos elementos listados na tabela ocorre naturalmente. Entretanto, elementos com números atômicos 43, 61, 85, 87 e 93 até 116 são radioativos, não possuem isótopos estáveis e decaem relativamente rápido. Consequentemente, eles só estão presentes nos sistemas naturais em quantidades ultratraço (a tabela nas páginas finais do livro apresenta elementos até 109).

Na tabela periódica, a maioria dos elementos são *metais*, mas aqueles que estão sombreados à direita são *não metais*. Os metais têm propriedades distintas, tais como alta condutividade elétrica, alta condutividade térmica, brilho metálico e, geralmente apresentam altos pontos de fusão, ductilidade e maleabilidade. Contrariamente, os não metais apresentam pobre condutividade elétrica (exceto o C, grafita*), não apresentam o brilho característico dos metais e, quando sólidos, têm comportamento frágil. Os químicos consideram o B, Si, Ge, As, Sb, Te e At como *metaloides*, com propriedades entre as dos metais e dos não metais (Whitten, et al., 2004).

Raio atômico e raio iônico

Os tamanhos dos átomos ou íons são difíceis de definir e ainda mais difíceis de medir experimentalmente. O **raio** de um átomo é definido pelo raio da máxima densidade de carga radial das camadas mais externas do átomo, mas o **raio efe-**

* N. de R.T.: Embora a forma "grafite" seja a usualmente empregada pelo grande público, nesta obra adotamos "grafita", que é a denominação mineralógica.

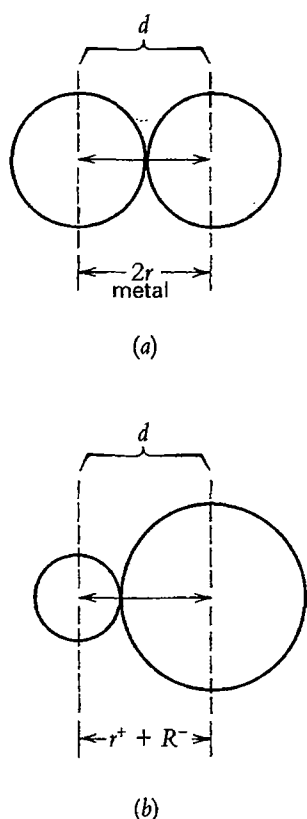



FIGURA 3.7 (a) Os raios metálicos são metade da distância entre os centros de dois átomos metálicos vizinhos. (b) os raios iônicos são definidos como a distância entre os centros do cátion e do ânion. Se *o raio do ânion é bem estabelecido, como o do* O^{-2} em coordenação triangular = 1,36Å, o raio do cátion pode ser calculado. Por exemplo, o tamanho do Mg^{+2} é obtido subtraindo-se 1,36 Å do valor da distância inter nuclear entre o Mg^{+2} e o O^{-2} no MgO.

tivo de um átomo (ou íon) é também dependente do tipo e do número de átomos e/ou íons vizinhos e da carga do íon. Em um cristal de um metal puro, onde átomos idênticos estão ligados uns aos outros, o raio dos átomos individuais é considerado como a metade do comprimento da ligação. Estas medidas determinam os tamanhos dos raios atômicos (Fig. 3.7a e Tabela 3.7). Nos cristais iônicos, onde dois íons de cargas opostas são mantidos juntos, a distância entre o íon positivo e o negativo é a soma de dois raios diferentes (Fig. 3.7b). Esta distância é determinada por forças eletrostáticas. Entre qualquer par de íons de cargas opostas existe uma força de atração eletrostática que é diretamente proporcional ao produto das suas cargas e inversamente proporcional ao quadrado da distância entre os seus centros. Isso é conhecido como Lei de Coulomb, formulada em 1787, pelo físico francês Charles Coulomb, e escrita da seguinte maneira:

$$F = k\frac{(q^+)(q^-)}{d^2}$$

onde F é a força de atração entre dois íons de cargas opostas, q^+ e q^- são as cargas dos íons, d é a distância entre eles e k é a constante de proporcionalidade. Uma força atuando sobre uma determinada distância pode também ser expressa como energia (E). Na Fig. 3.8, a curva que representa a força de atração é a curva inferior, com valores de energia negativos (−). Quando os íons se aproximam uns dos outros sob a influência destas forças, forças repulsivas são criadas. Estas forças repulsivas resultam da interação das nuvens de elétrons negativamente carregadas e da oposição dos núcleos positivamente carregados. Elas aumentam rapidamente com a diminuição da distância internuclear. Na Fig. 3.8, ela é representada pela curva superior com valores positivos (+) de energia. *A distância na qual estas forças de repulsão são contrabalançadas pelas forças de atração constitui o espaçamento interiônico característico (comprimento da ligação) para o par de íons.* Este é apresentado na Fig. 3.8 pelo valor mínimo na curva que é a soma das forças atrativas e repulsivas.

No caso mais simples, quando cátions e ânions são bem grandes, possuem baixa carga e têm numerosos vizinhos de sinais opostos simetricamente dispostos, os íons podem ser considerados como esferas em contato. O cloreto de sódio, NaCl, é um bom exemplo, onde cátion e ânion são mono-

TABELA 3.7 Raios metálicos (em Å)*

Li	Be													
1,57	1,12													
Na	Mg	Al												
1,91	1,60	1,43												
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	
2,35	1,97	1,64	1,47	1,35	1,29	1,37	1,26	1,25	1,25	1,28	1,37	1,53	1,39	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb
2,50	2,15	1,82	1,60	1,47	1,40	1,35	1,34	1,34	1,37	1,44	1,52	1,67	1,58	1,61
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi
2,72	2,24	1,88	1,59	1,47	1,41	1,37	1,35	1,36	1,39	1,44	1,55	1,71	1,75	1,82

* Os valores referem-se à coordenação 12. De Wells, A.F. 1991. *Structural Inorganic Chemistry.* 5th ed. Clarendon Press, Oxford, England, p. 1382.

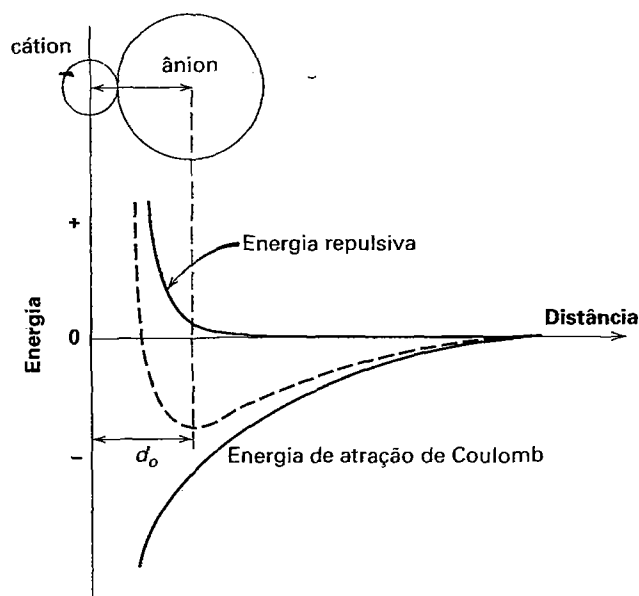



FIGURA 3.8 Interação eletrostática entre um cátion e um ânion. A força de atração age sobre distâncias maiores que as de repulsão. As forças atrativas e repulsivas somam-se para produzir uma resultante (curva tracejada) na qual o valor mínimo corresponde à distância de equilíbrio (d_0) entre os centros do cátion e do ânion.

valentes, grandes e cercados por seis vizinhos de polaridade oposta. Nestes cristais, a distância interiônica pode ser considerada como a soma dos raios dos dois íons em contato.

Se um dos raios iônicos de uma distância internuclear é bem conhecido a partir de medidas experimentais, o raio do outro íon pode ser obtido por subtração (Fig. 3.7b). Por exemplo, uma vez que Linus Pauling (em 1927) determinou que o raio do O^{-2} em coordenação 6 é 1,40Å (ou seja, o raio de um O cercado por outros seis íons, ver o Capítulo 4 para detalhes), os raios de muitos cátions que são ionicamente ligados ao oxigênio puderam a ser obtidos subtraindo-se o valor 1,40Å da medida do comprimento da ligação cátion-oxigênio. Estas medidas fornecem o raio iônico. (Na prática, o valor de um ânion, geralmente o oxigênio, é assumido.) Os raios dos cátions são então calculados a partir das distâncias interatômicas nos óxidos. Estes raios dos cátions são subsequentemente usados para calcular outros raios de ânions a partir de medidas interatômicas de, por exemplo, cloretos ou sulfatos. Estes são então usados para calcular outros raios de cátions que, por sua vez, são usados para calcular o raio do oxigênio. O processo é repetido iterativamente até que se chegue a um conjunto consistente de raios iônicos). Entretanto, o raio iônico de um íon pode não ser constante de uma estrutura cristalina para outra. Isto ocorre devido a possíveis mudanças no tipo de ligação e no **número de coordenação** (**N.C.** = número de vizinhos mais próximos que circundam um determinado átomo ou íon em uma estrutura, como discutido no Capítulo 4). Por causa destas influências, os valores dos raios iônicos apresentados nas tabulações geralmente representam valores médios.

Shannon e Prewitt (1969; revisado por Shanon, 1976) fizeram uma avaliação detalhada da variação do tamanho iônico em função do número de coordenação Fica claro a partir da Tabela 3.8 que a maioria dos raios (para ânions ou cátions) varia em função do *número de coordenação*. Por exemplo, eles encontraram variações consideráveis no tamanho iônico do O^{-2} em função do número de coordenação, variando de 1,35Å, quando o O^{-2} está em coordenação 2 até 1,42Å quando em coordenação 8 (Tabela 3.8). Os cátions também variam. Por exemplo, o raio do K^{+} é 1,38Å para N.C. = 6, 1,51Å para N.C. = 8 e 1,59Å para N.C. = 10. O aumento no raio do cátion reflete a expansão do cátion no espaço (ou vazio) promovida pelos ânions circundantes. A Figura 3.9 ilustra a expansão dos raios de alguns cátions em função do número de coordenação. Os valores dos seus raios iônicos (muitos dos quais estão listados na Tabela 3.8; para uma listagem completa ver a Tabela 1 do texto de Shannon) são apresentados como raios iônicos *efetivos*. O termo *efetivo* é utilizado porque eles são determinados empiricamente a partir de dados muito acurados para um grande número de estruturas de óxidos. De acordo com Shannon & Prewitt (1969) e Shanon (1976), estes raios podem representar o melhor ajuste porque eles reproduzam as distâncias inter atômicas em uma grande variedade de sólidos cristalinos.

A comparação entre o raio metálico (de átomos neutros), apresentados na Tabela 3.7, e o raio iônico dos mesmos elementos, apresentados na Tabela 3.8, mostra que, em todos os casos, o raio iônico dos cátions é consideravelmente menor que o raio metálico para o mesmo elemento. Isto é o resultado da perda de um ou mais elétrons externos, e da redução no tamanho geral da nuvem eletrônica. Por outro lado, os ânions, como ganham elétrons são maiores do que o átomo neutro correspondente. Em uma dada estrutura cristalina, o raio medido de um determinado elemento pode estar entre o raio metálico e o iônico do elemento porque o tipo de ligação na estrutura é uma mistura de vários tipos de ligação, tais como iônica, covalente e/ou metálica (ver o Capítulo 4).

A mudança regular no tamanho do íon é refletida pela colocação dos elementos na tabela periódica. Para os elementos da mesma coluna, o raio iônico aumenta com o aumento do número atômico (*Z*). Por exemplo, na Tabela 3.8, coluna II, o menor íon é o Be^{+2}, com um raio de 0,16Å a 0,45Å e o último íon nesta coluna, Ba^{+2}, tem raio variando de 1,35 Å a 1,61 Å. Enquanto o raio iônico geralmente aumenta com o aumento do número atômico, nos íons trivalentes dos elementos lantanídios há diminuição dos raios com o aumento do número atômico, do La^{+3} (Z=57), com

TABELA 3.8 Raio iônico efetivo (em Å) para os íons mais comuns encontrados nos minerais*

I	II											III	IV	V	VI	VII	Grupos
Li^{+} 0,59 [4] 0,74 [6] 0,92 [8]	**Be^{+2}** 0,16 [3] 0,27 [4] 0,45 [6]											**B^{+3}** 0,11 [4] 0,27 [6]	**C^{+4}** 0,08 [3] 0,15 [4] 0,16 [6]	**N^{+5}** 0,10 [3] 0,13 [6]	**O^{-2}** 1,36 [3] 1,38 [4] 1,40 [6] 1,42 [8]	**F^{-}** 1,31 [4] 1,33 [6]	**Linha** 2
Na^{+} 0,99 [4] 1,02 [6] 1,18 [8] 1,24 [9] 1,39 [12]	**Mg^{+2}** 0,57 [4] 0,72 [6] 0,89 [8]	Elementos de transição										**Al^{+3}** 0,39 [4] 0,48 [5] 0,54 [6]	**Si^{+4}** 0,26 [4] 0,40 [6]	**P^{+5}** 0,17 [4] 0,29 [5] 0,38 [6]	**S^{-2}** 1,84 [4] **S^{6+}** 0,12 [4] 0,29 [6]	**Cl^{-}** 1,81 [6]	3
K^{+} 1,38 [6] 1,51 [8] 1,55 [9] 1,59 [10] 1,64 [12]	**Ca^{+2}** 1,00 [6] 1,12 [8] 1,18 [9] 1,23 [10] 1,34 [12]	**Sc^{+3}** 0,75 [6] 0,87 [8]	**Ti^{+4}** 0,42 [4] 0,61 [6] 0,74 [8]	**V^{+5}** 0,36 [4] 0,46 [5] 0,54 [6]	**Cr^{+3}** 0,62 [6] **Cr^{+4}** 0,41 [4] 0,55 [6] **Cr^{+6}** 0,26 [4]	**Mn^{+2}** 0,83 [6] 0,96 [8] **Mn^{+3}** 0,65 [6] **Mn^{+4}** 0,53 [6]	**Fe^{+2}** 0,63 [4] 0,78 [6] 0,92 [8] **Fe^{+3}** 0,65 [6] 0,78 [8]	**Co^{+2}** 0,74 [6] 0,90 [8]	**Ni^{+2}** 0,55 [4] 0,69 [6]	**Cu^{+}** 0,46 [2] 0,77 [6] $Cu2^{+}$ 0,57 [4] 0,65 [5] 0,73 [6]	**Zn^{+2}** 0,60 [4] 0,74 [6] 0,90 [8]	**Ga^{+3}** 0,47 [4] 0,55 [5] 0,62 [6]	**Ge^{+4}** 0,39 [4] 0,53 [6]	**As^{+3}** 0,58 [6] **As^{+5}** 0,34 [4] 0,46 [6]	**Se^{+2}** 1,98 [6]	**Br^{-}** 1,96 [6]	4
Rb^{+} 1,52 [6] 1,61 [8] 1,66 [10] 1,74 [12]	**Sr^{+2}** 1,18 [6] 1,26 [8] 1,36 [10] 1,44 [12]	**Y^{+3}** 0,90 [6] 1,02 [8]	**Zr^{+4}** 0,72 [6] 0,78 [7] 0,84 [8] 0,89 [9]	**Nb^{+5}** 0,64 [6] 0,69 [7] 0,74 [8]	**Mo^{+4}** 0,65 [6] **Mo^{+6}** 0,41 [4] 0,59 [6]			**Rh^{+4}** 0,60 [6]	**Pd^{+2}** 0,64 [4] 0,86 [6]	**Ag^{+}** 1,16 [6] 1,28 [8]	**Cd^{+2}** 0,58 [4] 0,74 [6] 0,90 [8]	**In^{+3}** 0,62 [4] 0,80 [6] 0,92 [8]	**Sn^{+4}** 0,69 [6] 0,81 [8]	**Sb^{+3}** 0,76 [6] Sb 0,60 [6]	**Te^{-2}** 2,21 [6]	**I^{-}** 2,20 [6]	5
Cs^{+} 1,67 [6] 1,74 [8] 1,81 [10] 1,85 [11] 1,88 [12]	**Ba^{+2}** 1,35 [6] 1,42 [8] 1,47 [9] 1,52 [10] 1,61 [12]	**La^{+3}** 1,03 [6] 1,16 [8] 1,22 [9] 1,27 [10]	**Hf^{+4}** 0,71 [6] 0,76 [7] 0,83 [8]	**Ta^{+5}** 0,64 [6] 0,69 [7] 0,74 [8]	**W^{+6}** 0,42 [4] 0,51 [5] 0,60 [6]	**Re^{+4}** 0,63 [6] **Re^{+7}** 0,38 [4] 0,53 [6]		**Pt^{+2}** 0,80 [6]		**Hg^{+2}** 0,94 [4] 1,01 [6] 1,14 [8]		**Pb^{+2}** 1,19 [6] 1,29 [8] 1,35 [9] 1,40 [10]	**Bi^{+3}** 0,96 [5] 1,03 [6] 1,17 [8]				6

Th^{+4} 0,94 [6] 1,05 [8] 1,09 [9] 1,13 [10]		**U^{+4}** 0,89 [6] 1,00 [8] **U^{+6}** 0,52 [4] 0,73 [6]	

* Os números entre colchetes são os números de coordenação dos íons. Os valores superiores direitos são de Shannon (1976), os valores em itálico são de Pauling (1960), revisados e complementados por Ahrens (1952). Para as referências completas, ver a lista de referências no final do capítulo.

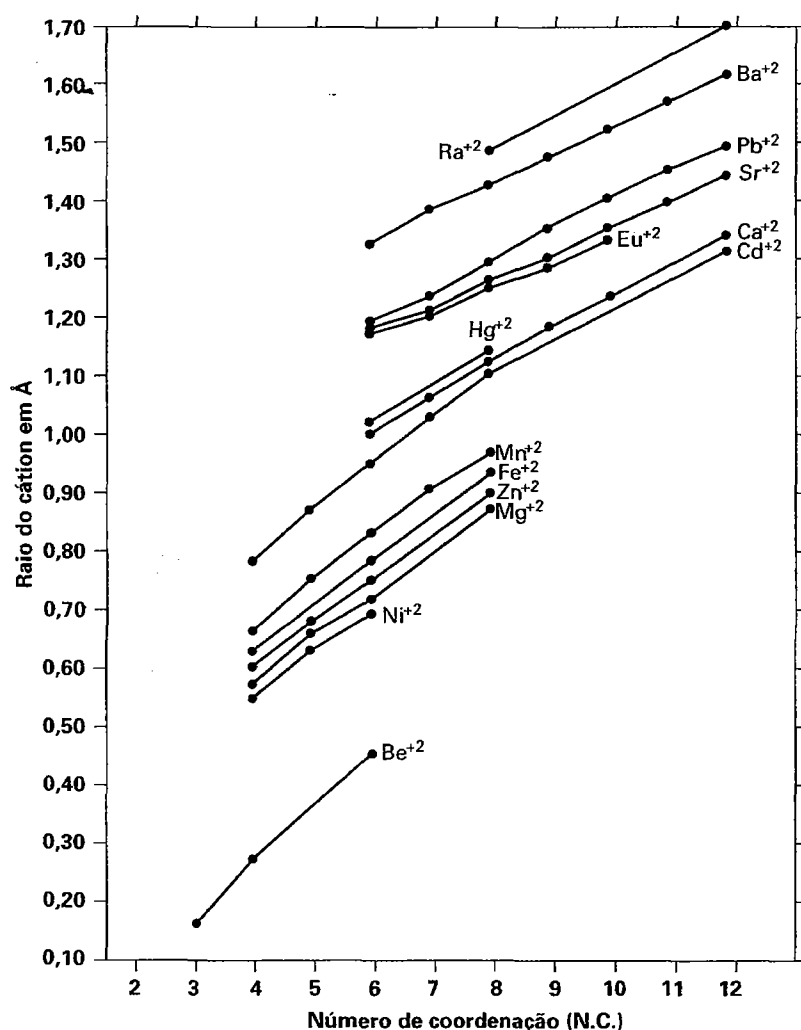



FIGURA 3.9 Mudança no raio iônico em função do *número de coordenação* (**N.C.**) *para alguns cátions* selecionados. (Extraído de Shannon, 1976; para as referências completas, ver a lista de referências no final do capítulo.)

raio de 1,16 Å (coordenação 8) ao Lu^{+3} ($Z = 71$), com raio de 0,98 Å (coordenação 8). Este fenômeno, conhecido como *"contração dos lantanídios"* é o resultado da construção dos orbitais eletrônicos internos antes de adicionar um novo orbital mais externo (Tabela 3.6). Como resultado do aumento da carga nuclear e do fraco "efeito protetor" desta carga positiva pelos elétrons internos do subnível 4*f*, uma crescente atração é exercida nos elétrons externos do subnível 5*s*, 5*p* e 5*d*, que os aproxima mais firmemente, causando uma diminuição do raio iônico.

Para os íons positivos com a mesma estrutura eletrônica, os raios diminuem com o aumento da carga. Por exemplo, o raio iônico dos elementos metálicos na terceira linha, que possuem dois elétrons na primeira camada e oito na segunda, decresce (para coordenação 6) do Na^{+}, com raio de aproximadamente1,02 Å, ao P^{+5}, com raio de 0,38 Å. O tamanho destes íons, com configuração eletrônica idêntica das camadas K e L (mas não M), diminui porque a maior carga nuclear exerce uma maior atração nos elétrons, diminuindo, assim, o raio efetivo do íon.

Para um elemento que pode ocorrer em diversos estados de valência (íons do mesmo elemento com cargas diferentes), quanto maior a carga do íon positivo, menor é o seu raio. Por exemplo, Mn^{+2} = 0,83 Å, Mn^{+3} = 0,65 Å e Mn^{+4} = 0,53 Å. Esta diminuição de tamanho é decorrente da maior atração exercida pelo núcleo sobre uma nuvem eletrônica reduzida.

Além das variações no tamanho em função do número de coordenação e do tipo de ligação, pode haver também consideráveis mudanças na *forma* de alguns átomos e íons. Os átomos e os íons não são corpos rígidos, mas respondem às forças elétricas externas por dilatação e deformação. Um maior número de íons vizinhos tende a distender o íon central em função do aumento do número de coordenação. Um número menor pode causar um pequeno colapso. Distorções na forma podem acompanhar a distensão dos íons. Estes efeitos são coletivamente chamados de *polarização* e têm impor-

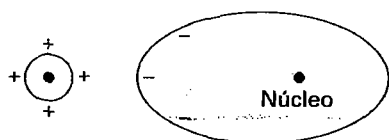



FIGURA 3.10 Efeito de polarização de um cátion pequeno e altamente carregado sobre um grande ânion.

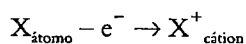
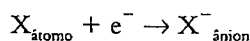
tância considerável nas estruturas dos cristais. Se a forma e o tamanho aparentes são fortemente afetados pelo seu ambiente estrutural, diz-se que o íon tem uma alta capacidade de polarização. Se, de maneira oposta, ele se comporta essencialmente como uma esfera rígida em todos os ambientes, diz-se que o íon tem uma baixa capacidade de polarização. Geralmente, os grandes ânions monovalentes com estrutura eletrônica de gás nobre são mais facilmente polarizados. Quanto maior a polarização entre dois íons vizinhos, mais a densidade eletrônica será localizada entre os dois núcleos e mais covalente será a ligação entre eles. A Fig. 3.10 é uma ilustração esquemática da polarização de um grande ânion monovalente por um cátion menor altamente carregado.

O íon

Os íons, ao contrário dos átomos eletricamente neutros com igual número de prótons e elétrons, são partículas carregadas. Eles possuem um excesso ou uma deficiência de elétrons quando comparados ao número de prótons. Existem diversas maneiras de transformar um átomo em um íon, tais como calor, luz ou troca de elétrons com outro átomo. A carga no íon é chamada de **valência** ou **estado de oxidação.** Os elétrons na camada mais externa são os *elétrons de valência.* Quando um ou mais elétrons são perdidos da configuração eletrônica de um átomo, forma-se um **cátion** (carga geral positiva, +) e quando elétrons são adicionados, forma-se um ânion (com carga geral negativa, −). Isto pode ser expresso como:

$$X_{\text{átomo}} - e^- \rightarrow X^+_{\text{cátion}}$$

e

$$X_{\text{átomo}} + e^- \rightarrow X^-_{\text{ânion}}$$

Em ambos os processos, uma certa quantidade de energia é envolvida na transformação. A energia necessária para remover o elétron mais fracamente preso de um átomo neutro (ao infinito) é chamada de **primeiro potencial de ionização.** Este valor (listado para um número representativo de elementos na Tabela 3.5) expressa o quão fortemente o núcleo de um átomo neutro atrai um elétron em um orbital parcialmente preenchido.

Os elementos na tabela periódica podem ser divididos em dois grupos: aqueles que têm uma tendência para doar elétrons e aqueles que são capazes de receber elétrons. Os doadores de elétrons são os **metais** (na parte esquerda da tabela periódica, ver nas páginas finais deste livro) e os que receptores de elétrons são os **não metais** (na direita da tabela periódica). Os valores do primeiro potencial de ionização aumentam com o aumento do número atômico, dentro de cada período (como ilustrado na Fig. 3.11a). Este aumento coincide com o progressivo preenchimento dos orbitais eletrônicos e expressa a relutância dos átomos em perder elétrons dos orbitais que estão quase completamente preenchidos. Mostra também que os gases nobres (He, Ne, Ar, Kr) têm os valores máximos e que os metais alcalinos (Li, Na, K, Rb) têm os valores mínimos. Isto significa que *a configuração eletrônica dos gases nobres é a mais estável.* A ausência de reatividade química dos gases nobres (inertes) é atribuída à *extraordinária estabilidade da configuração de 2, 10, 18, 36, 54 e 86 elétrons em relação ao núcleo do átomo* (Tabela 3.6). Portanto, *os elementos querem atingir a configuração de um gás nobre.* Os metais alcalinos (na coluna I da tabela periódica) possuem um elétron a mais que o átomo de um gás nobre, e este elétron é facilmente perdido para atingir a configuração de um gás nobre. Apenas uma pequena quantidade de energia é necessária para remover este elétron e assim produzir um íon monovalente estável (1+). Estes cátions monovalentes são Li^+, Na^+, K^+ e Rb^+. Similarmente, os elementos da coluna II da tabela periódica têm baixos valores de potencial de ionização, o que sugere que pouca energia é necessária para perder dois elétrons e produzir íons divalentes (Be^{+2}, Mg^{+2}, Ca^{+2}, Sr^{+2} e Ba^{+2}) com a estrutura de um gás nobre (ver a Fig. 3.11 e a Tabela 3.5). Estas mesmas considerações se aplicam para a formação dos cátions trivalentes (p. ex., Al^{+3}) e tetravalentes (p. ex., Si^{+4}). Os halogênios (que significa "formadores de sais") na coluna VII da tabela periódica contêm um elétron a menos que um átomo de gás nobre, e eles facilmente ganham um elétron.

Além disso, é preciso mais energia para remover um elétron emparelhado (p. ex., do berilo, Be^{+2}) que um elétron não emparelhado (p. ex., do lítio, Li^+ ou do boro, B^{+3}). Um elétron não emparelhado quer esteja situado num orbital 2*s* (como no lítio), ou num orbital 2*p* (como no boro; Tabela 3.5), é evidentemente de modo mais fraco ligado ao átomo do que um elétron emparelhado, como no orbital preenchido 2*s* do berilo. Um efeito similar é visto no período 3 no primeiro potencial de ionização do magnésio *versus* o do sódio e do alumínio. Os potenciais de ionização dos elementos no período 4 com orbitais d parcialmente preenchidos (Tabela 3.5) variam pouco com o número atômico. A tendência geral, dentro de cada período, é de baixo potencial de ionização (os elementos agindo como doadores de elétrons e, neste caso, com caráter metálico) a alto potencial de ionização (os elementos agindo como receptores de elétrons e, neste caso, com caráter não metálico).

Os potenciais de ionização que expressam a energia necessária para remover os elétrons adicionais (isto é, mais de um elétron) são muito maiores que os da primeira ionização, apresentados na Tabela 3.5. Estes valores mais altos refletem a maior quantidade de energia necessária para remover um elé-

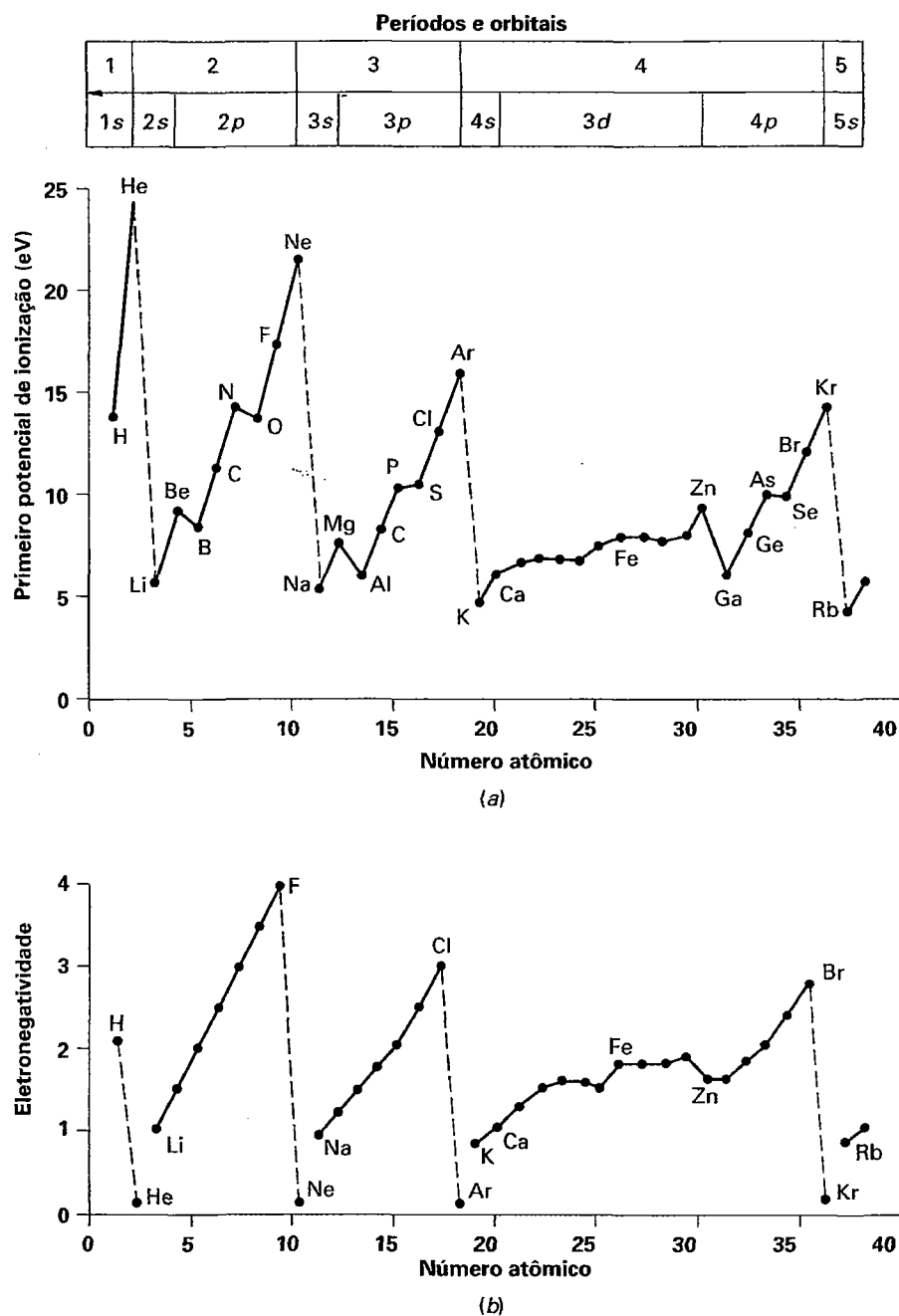



FIGURA 3.11 (a) Variação do primeiro potencial de ionização em função do aumento do número atômico (Z) para os primeiros 37 elementos. (b) Variação da eletronegatividade para os mesmos elementos mostrados em (a).

tron de um átomo que já tenha adquirido uma carga positiva, bem como a maior energia necessária para remover um elétron adicional dos elétrons restantes que preenchem o orbital no qual eles ocorrem. Por causa destas barreiras de energia, os elementos envolvidos nas reações químicas tendem a perder somente os seus elétrons de *valência*, que são os que residem nos orbitais não preenchidos.

Diversos elementos são encontrados em mais de uma valência ou *estado de oxidação*. Por exemplo, o ferro (Fe) pode ocorrer em estado divalente (ferro ferroso, Fe^{+2}) ou no estado mais oxidante trivalente (ferro férrico, Fe^{+3}). A configuração eletrônica do Fe atômico é $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^6\ 4s^2$ (Tabela 3.6). No Fe^{+2}, o átomo perde os dois elétrons $4s$, mas pode perder também um elétron $3d$, gerando Fe^{+3}, que tem, então, um subnível semipreenchido. Outros elementos, como o Mn e o Cr, ocorrem mais frequentemente no estado divalente ou trivalente, mas podem ocorrer também em outros estados de oxidação maiores, como Mn^{+4} e Cr^{+6}. Como em uma substância cristalina os orbitais d têm diferenças de energia que são similares aos comprimentos de ondas da luz visível, os elementos de transição, como o ferro, tendem a possuir um papel importante na coloração dos minerais* (ver o Capítulo 10). A Tabela 3.9 lista os estados de valência de alguns íons comuns.

* N. de R.T.: São, por isso, chamados de "metais cromóforos".

TABELA 3.9 Estados de valência dos íons (e de grupos iônicos) que têm ocorrência abundante nos minerais formadores de rochas (ver também a Tabela 4.1)

CÁTIONS		
Na^{+}	Si^{+4}	
K^{+}	Ti^{+4}	
	C^{+4}	
Mg^{+2}		
Fe^{+2}(também Fe^{+3})	P^{+5}	
Ca^{+2}		
Mn^{+2}(também Mn^{+3}, Mn^{+4})	S^{+6}	
Al^{+3}		
ÂNIONS E GRUPOS ANIÔNICOS		
O^{-2}	$(SiO_4)^{-4}$	$(PO_4)^{-3}$
$(OH)^{-1}$	$(CO_3)^{-2}$	$(SO_4)^{-2}$

Forças de ligação nos cristais

Os elétrons mais externos, elétrons de valência, são aqueles que sofrem perturbações por trazerem outros átomos para as suas proximidades. Consequentemente, estes são os elétrons envolvidos nas ligações, ou seja, combinando elementos químicos para formar as estruturas dos minerais. Uma ligação química resulta da redistribuição de elétrons que conduz a uma configuração mais estável entre dois ou mais átomos. Quando os elétrons se reorganizam, e se a configuração de energia é mais baixa, então os átomos irão permanecer juntos formando uma **ligação**. As forças de atração (ligantes) que unem os átomos (ou íons, ou grupos iônicos) nos minerais são de natureza elétrica porque são formadas pela distribuição de cargas + e −. *Estas forças elétricas são as ligações químicas.* Seus tipos e intensidades são amplamente responsáveis pelas propriedades físicas e químicas dos minerais. A dureza, clivagem, fusibilidade, condutividade elétrica e térmica, compressibilidade e coeficientes de expansão térmica estão diretamente relacionadas a estas forças de união. Em geral, *quanto mais forte a média das ligações, mais duro o cristal,* mais alto é o ponto de fusão e menor é o coeficiente de expansão térmica. A elevada dureza do diamante (10 na escala de Mohs; Capítulo 2) é atribuída às forças elétricas (ligações) muito fortes que mantém unidos os átomos de carbono que o constituem. Os minerais periclásio, MgO, e halita, NaCl, têm o mesmo arranjo estrutural de átomos sendo que o periclásio funde a 2.820°C enquanto a halita funde a 801°C. Qual destes dois minerais tem, portanto, ligações mais fortes? A maior quantidade de energia calorífica necessária para fundir o periclásio (ou seja, para separar os seus átomos) indica que o Mg-O forma uma ligação elétrica mais forte que o Na-Cl na halita.

As ligações químicas, importantes para a mineralogia, podem ser descritas como pertencentes a um dos cinco principais tipos de ligações: **iônica, metálica, covalente, van der Waals e ligações de hidrogênio**. Três delas, iônica, covalente e metálica, envolvem os elétrons de valência, enquanto as duas outras, van der Waals e hidrogênio, não envolvem diretamente os elétrons de valência. Na realidade, podem existir ligações híbridas (mistas) entre todos os tipos de ligações, e a separação em cinco tipos de ligações se justifica pela sua eficiência.

Ligações com elétrons de valência

Em termos dos seus elétrons de valência, todos os átomos têm uma forte tendência a atingir a configuração de um gás nobre porque camadas de valência completamente preenchidas são quase completamente inertes (Tabela 3.6). Esta configuração eletrônica é a configuração de mais baixa energia e mais estável. Outros elementos químicos de ocorrência natural podem ter energias mais baixas e podem ser mais estáveis se eles também puderem ter o seu orbital mais externo preenchido. Os elementos fazem isso perdendo, ganhando ou compartilhando os seus elétrons de valência por meio das ligações químicas.

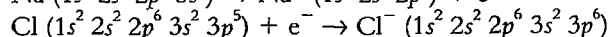
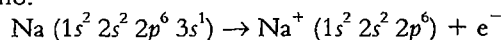
Ligações iônicas

Uma **ligação iônica** se forma *quando um ou mais elétrons na camada de valência de um átomo são transferidos para a camada de valência de outro átomo de modo ambos os elementos atingem a configuração de um gás nobre.*

Por exemplo, o átomo de sódio possui um núcleo do gás nobre neônio com um único elétron de valência no seu orbital mais externo (3*s*) o qual é perdido facilmente. Se ele perde este elétron, o sódio passa então a ter a configuração do gás nobre neônio (Ne) e uma carga positiva de 1+, tornando-se um cátion. Entretanto, este elétron não pode ser simplesmente perdido porque a neutralidade elétrica precisa ser mantida. Em vez disso, o elétron perdido pelo sódio é apanhado pelo cloro. Um átomo de cloro tem cinco elétrons no seu orbital externo *3p* e precisa ganhar um elétron para atingir a estrutura do gás nobre argônio (ver as Tabelas 3.5 e 3.6). Quando o Cl obtém este elétron, ele fica negativamente carregado, tornando-se um ânion, tendo a estrutura do Ar com uma carga −1.

Estas perdas e ganhos de elétrons podem ser estabelecidas como:

$$Na\ (1s^2\, 2s^2\, 2p^6\, 3s^1) \rightarrow Na^+\ (1s^2\, 2s^2\, 2p^6) + e^-$$

$$Cl\ (1s^2\, 2s^2\, 2p^6\, 3s^2\, 3p^5) + e^- \rightarrow Cl^-\ (1s^2\, 2s^2\, 2p^6\, 3s^2\, 3p^6)$$

Uma vez formados, o Na^+ e o Cl^- atraem um ao outro por causa das suas cargas opostas. *A atração entre íons de cargas opostas constitui uma ligação iônica (ou eletrostática)* (Fig. 3.12). Esta ligação se forma como resultado *da troca de elétron(s) de um átomo de um metal (formando um cátion) para um átomo de um não metal (formando um ânion).* Portanto, o resultado de uma ligação iônica é que ambos os átomos tem camadas preenchidas e acabam carregados, um com carga positiva e outro com carga negativa (daí a expressão *ionicamente ligado*). As ligações iônicas geralmente se formam entre átomos das colunas I e VII e das colunas II e VI.

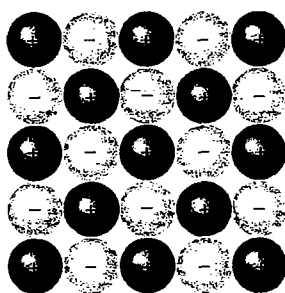



FIGURA 3.12 *Imagem da estrutura idealizada com ligações iônicas.* A estrutura da NaCl (halita) apresentada aqui representa a ligação entre Na^+ e Cl^-. A distância entre os centros dos íons Na^+ e Cl^- adjacentes é de 2,8Å.

A energia da ligação iônica, *u*, depende de dois fatores: (1) o espaço centro-a-centro entre os íons (*r*) e (2) o produto das suas cargas (*q*):

$$u = (Aq_1q_2)/r$$

onde *A* é uma quantidade numérica, a *Constante de Madelung*. Esta expressão é similar à da força Columbiana (*F*) que atua sobre a distância *d*, onde *F* é definido pela equação da página 73 deste capítulo (ver também a Fig. 3.8).

Como indicado por esta equação, a força da ligação é inversamente proporcional ao seu comprimento. Isto é visto quando comparamos os diferentes halogenetos de sódio com ânions de tamanhos crescentes. À medida que a dis-

Composto	Distância interiônica Å	P.F. (°C)
NaF	2,35	988
NaCl	2,83	801
NaBr	2,97	755
NaI	3,22	651

Composto	Distância interiônica Å	P.F. (°C)
MgO	2,12	2.820
CaO	2,40	2.580
SrO	2,56	2.430
BaO	2,76	1.923

Composto	Distância interiônica Å	P.F. (°C)
LiF	2,07	842
NaF	2,35	988
KF	2,69	846
RbF	2,80	775

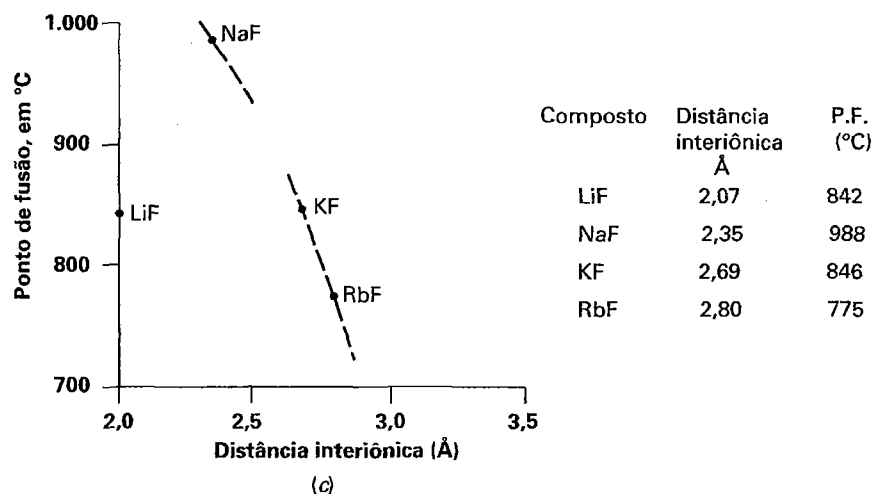
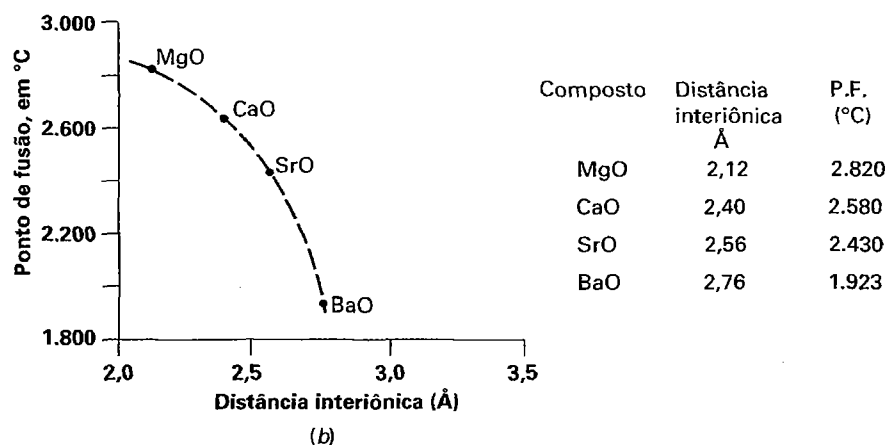
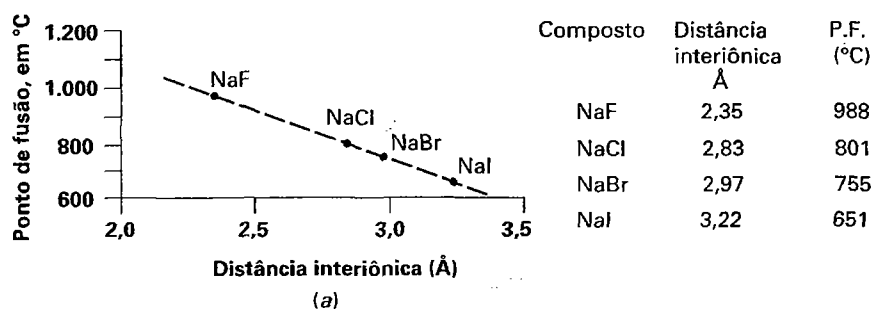



FIGURA 3.13 Ponto de fusão versus distância interiônica em compostos com ligações iônicas. (Dados extraídos do Handbook of Chemistry and Physics. 1991. 72° Ed. CRC Press, Boca Raton, Flórida.)

tância (devido ao tamanho do ânion) aumenta, a força da ligação diminui (como pode ser visto pelos pontos de fusão, quantidade de energia necessária para quebrar estas ligações) em função do aumento das distâncias interiônicas nestes compostos (Fig. 3.13a). Do mesmo modo, compostos de óxidos com cátions que aumentam de tamanho também mostram um decréscimo na força das suas ligações (medida pela temperatura de fusão) em função do aumento nas distâncias interiônicas (Fig. 3.13b). A Fig. 3.13c mostra que as temperaturas de fusão dos fluoretos de metais alcalinos são função direta do tamanho do cátion. O ânion é sempre o F^-. O composto com o menor cátion, Na^+ (=1,02Å para N.C.=6), tem a maior temperatura de fusão e aquele com o maior cátion, Rb^+ (=1,61Å para N.C.=6), tem a menor temperatura de fusão (raios iônicos da Tabela 3.8). O LiF é uma exceção à esta generalização, o que é explicado pela repulsão ânion-ânion (F-F) das estruturas que possuem um cátion muito pequeno (como o Li).

A carga dos íons coordenados (aqueles íons em maior proximidade; ver o Capítulo 4) tem um efeito ainda mais forte na força da ligação. As ligações que unem íons mais altamente carregados são mais fortes. A comparação entre os valores absolutos das temperaturas de fusão dos óxidos alcalino-terrosos (Fig. 3.13b), que são compostos divalentes ($q=2$), com os valores absolutos dos alcali-fluoretos monovalentes ($q=1$), nos quais os espaçamentos interiônicos são comparáveis (Fig. 3.13c), revela a magnitude do efeito da carga de valência. A distância interiônica é quase a mesma para óxidos e fluoretos correspondentes, mas as suas forças de ligação são muito diferentes (p.ex., o MgO tem uma temperatura de fusão quase três vezes maior que a do fluoreto monovalente). A Figura 3.14 ilustra o efeito do espaçamento interiônico e da carga na dureza. Todas as substâncias agrupadas nas colunas destas duas figuras têm a mesma estrutura e podem ser vistas como ionicamente ligadas.

Os cristais de cloreto de sódio (halita) apresentam diversas propriedades decorrentes das ligações iônicas: hábito cúbico, clivagem, densidade, entre outras. O gosto dos cristais de halita é de uma solução salina. Estas propriedades contrastam fortemente com as propriedades dos elementos individuais

Composto	Distância interiônica Å	Dureza (Mohs)
BeO	1,67	9,0
MgO	2,12	6,5
CaO	2,40	4,5
SrO	2,56	3,5
BaO	2,76	3,3

Composto	Distância interiônica Å	Dureza (Mohs)
$Na^+ F^-$	2,35	3,2
$Mg^{+2} O^{-2}$	2,12	6,5
$Sc^{+3} N^{-3}$	2,23	7-8
$Ti^{+4} C^{-4}$	2,23	8-9

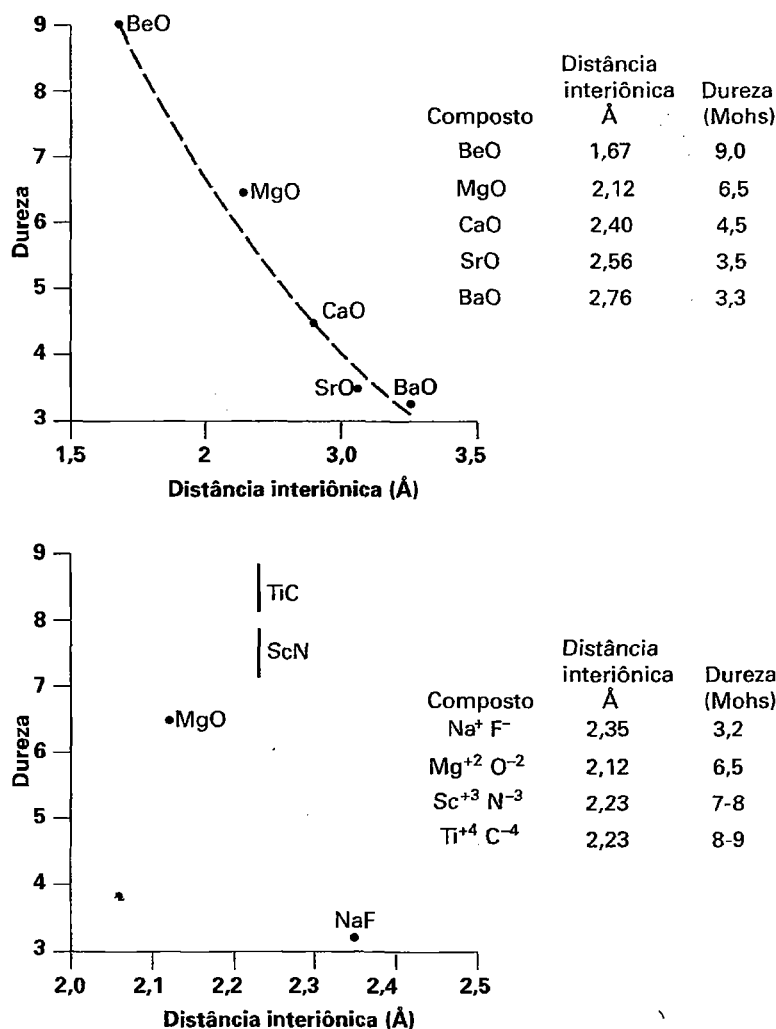



FIGURA 3.14 Dureza versus distância interiônica e carga em compostos formados por ligações iônicas. (Dados extraídos de Evans, R.C. 1952. *Crystal chemistry*. Cambridge University Press, London.)

TABELA 3.10 Exemplos de propriedades conferidas pelos principais tipos de ligações químicas

	Tipo de ligação			
Propriedade	**Iônica (eletrostática)**	**Metálica**	**Covalente (elétrons compartilhados)**	**Van der Waals (residual)**
Força da ligação	Forte	Força variável, geralmente moderada.	Muito forte	Fraca
Mecânica	Dureza moderada a alta, dependendo da distância interiônica e da carga; frágil.	Dureza baixa a moderada; gliding comum; alta plasticidade; séctil, dúctil, maleável.	Grande dureza, frágil	Cristais moles e com alguma plasticidade
Elétrica	Maus condutores no estado sólido; os metais e as soluções conduzem por transporte iônico.	Bons condutores; condução por transporte de elétrons	Isolante no estado sólido e em fusão	Isolantes no estado sólido e líquido
Térmica (ponto de fusão = p.f.; coeficiente de expansão térmica = coef.)	p.f. moderado a alto dependendo da distância interiônica e da carga; baixo coef.	p.f. e coef. Variáveis; átomos na fusão	p.f. alto; baixo coef.; átomos e moléculas na fusão	Baixo p.f.; alto coef. moléculas de cristal líquido na fusão
Solubilidade	Solúveis em solventes polares, produzindo soluções que contêm íons.	Insolúvel, exceto em ácidos ou álcalis por reação química	solubilidades muito baixas	Solúvel em solventes orgânicos produzindo soluções
Estrutura	Não direcionais; originam estruturas de alta coordenação e simetria.	Não direcional; estruturas de alta coordenação e simetria	altamente direcional; estruturas de baixa coordenação e simetria	Não direcional; baixa simetria por causa da forma das moléculas
Exemplos	Halita, NaCl; Fluorita, CaF_2; inúmeros minerais	Cobre, Cu; prata, Ag; ouro, Au; eletro, (Au,Ag); maioria dos metais	diamante, C; esfalerita, ZnS; moléculas de O_2; moléculas orgânicas; grafita (ligação forte)	Enxofre (ligação fraca); compostos orgânicos; grafita (ligações fracas)

não combinados, o metal prateado (Na) e o gás ácido esverdeado (Cl_2). Em outras palavras, as propriedades conferidas ao cristal pelos seus elementos constituintes são as propriedades dos *íons*, não dos elementos.

Cristais ligados ionicamente em geral apresentam dureza e densidades moderadas e têm pontos de fusão não muito altos. Estes cristais são fortes quando tensionados, porém fracos quando clivados ou cisalhados. Quando as ligações são quebradas, é difícil recompô-las. Elas podem ser recompostas dissolvendo o sólido iônico ou aquecendo o suficiente para excitar os elétrons de valência. Os sólidos iônicos são maus condutores de eletricidade e calor. A má condutividade elétrica é resultante da estabilidade dos íons, que não ganham nem perdem elétrons facilmente. Como a carga eletrostática que constitui a ligação iônica é uniformemente distribuída sobre o íon, o cátion tenderá a cercar-se de tantos ânions quantos possam caber ao seu redor. Isto significa que a ligação iônica é não direcional e a simetria dos cristais resultantes é geralmente alta (ver a Fig. 3.12 e a Tabela 3.10; o Capítulo 6 para a discussão de simetria). A Tabela 3.10 sumariza algumas propriedades relacionadas aos diferentes tipos de ligações.

Ligação metálica

Nas **ligações metálicas**, os elétrons de valência não apresentam afinidade com nenhum núcleo particular e são livres para derivar através da estrutura ou mesmo inteiramente fora dela, sem romper o mecanismo de ligação.

A força atrativa entre o núcleo carregado positivamente com os seus orbitais eletrônicos preenchidos (porém sem elétrons de valência) e a nuvem (ou mar) de elétrons negativos que mantém unida a estrutura cristalina é a **ligação metálica.**

Esta ligação está ilustrada esquematicamente nas Figs. 3.15a e b, que mostra íons esféricos positivamente carregados em uma densa nuvem de elétrons de valência móveis e sem posição fixa. Os átomos são representados por núcleos esféricos porque os seus elétrons de valência podem percorrer toda a estrutura cristalina. Diversos fatores originam a ligação metálica. Nos átomos metálicos, os elétrons de valência são fracamente presos e têm energias similares. Como consequência, em vez de doarem elétrons para outro átomo específico, os elétrons

(*a*)

(*b*)

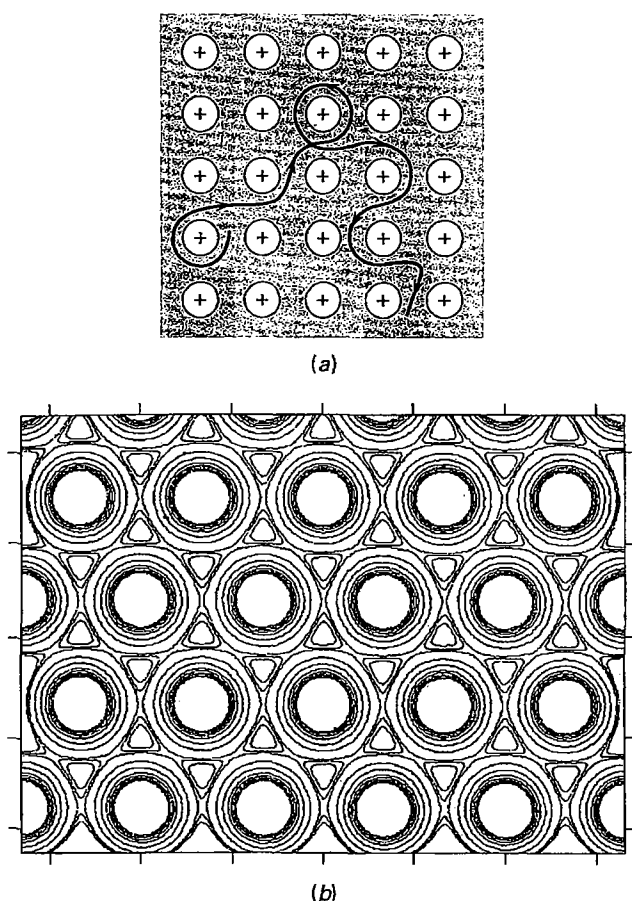



FIGURA 3.15 (a) Perfil esquemático da estrutura de um metal. Cada círculo com carga positiva representa um núcleo com orbitais eletrônicos de não valência preenchidos dos átomos do metal. Os elétrons móveis são representados pela nuvem ao redor dos átomos (sombreado cinza claro). Um caminho possível para os elétrons entre os núcleos é mostrado pela linha. (b) Mapa de densidade de elétrons de átomos de cobre no cobre metálico, mostrando a natureza esférica e o empacotamento denso dos núcleos positivamente carregados (*círculos brancos*) *cercados por uma nuvem menos densa de elétrons* (linhas de contorno). (A figura é cortesia de Downs, R.T., University of Arizona, Tucson, EUA.)

são redistribuídos e compartilhados por todos os átomos porque eles são livres para se mover com poucas restrições de energia.

Estas restrições de energia e as propriedades dos metais delas resultantes são explicadas pela **teoria das bandas de energia**. Se existe um espaçamento infinito entre átomos idênticos em um cristal, os níveis de energia dos elétrons em cada subnível e orbital são idênticos e discretos. À medida que estas distâncias diminuem, os átomos mais próximos interagem, porém dois elétrons não podem ter o mesmo nível de energia, como prevê o Princípio de Exclusão de Pauli. Consequentemente, a energia que separa os discretos orbitais ligantes (e não ligantes diminui com a diminuição da distância entre os orbitais atômicos. Estas interações resultam em uma série de orbitais moleculares com espaçamentos muitos próximos (p.ex. $\approx 10^{23}$ para um mol do metal) que constituem um *continuum* de energias (Fig. 3.16; ver também Whitten et al. 2004; Nesse, 2000). Isto inclui muitos orbitais eletrônicos que se interpenetram (Fig. 3.16). Este espectro contínuo de energias é chamado de *banda*.

Por exemplo, em um átomo isolado de Mg, o orbital eletrônico mais externo (3*s*) é preenchido com dois elétrons (Tabela 3.6) de modo que todos os níveis de energia disponíveis são ocupados. Quando átomos de Mg impingem uns aos outros, como em um cristal de magnésio, os orbitais 3*p* que de outro modo estariam vacantes tornam-se disponíveis e os elétrons do orbital 3*s* movem-se para os níveis de energia abertos na banda 3*p*. Isto permite que os elétrons migrem facilmente através de todo o cristal. Nos metais de transição, como o ferro, os elétrons migram para o orbital 3*d* produzindo ligações metálicas. Nos cristais metálicos, os elétrons ocupam tanto *uma banda parcialmente preenchida* como *uma banda preenchida que se sobrepõe a uma banda vazia* (Fig. 3.16). A banda, ou orbital, na qual os elétrons migram, é chamada de **banda de condução** (p.ex., orbital 3*p* do Mg). A banda que fornece elétrons é chamada de **banda de valência** (p.ex. orbital 3*s* do Mg). Uma barreira de energia ou **lacuna de energia** se forma entre os subníveis mais internos e as bandas mais externas, eliminando a contribuição de elétrons destas camadas (Fig. 3.16). Quando a diferença de energia entre os orbitais preenchidos e a banda vazia mais baixa é grande demais para que os elétrons possam pular para uma banda de condução, o material é um **isolante** e não conduz eletricidade (Fig. 3.16). Quando a diferença em energia entre a banda preenchida está um pouco abaixo, mas não sobrepõe a banda vazia, o material é um **semicondutor** (Fig. 3.16). Assim, as unidades estruturais dos metais verdadeiros são o núcleo atômico mais os orbitais eletrônicos de não valência ligados pela carga elétrica agregadora que consiste em uma nuvem de elétrons de valência que circunda o núcleo. Estes elétrons são a "cola" que mantém unidos os metais.

Muitos destes estados de baixa energia encontram-se no intervalo de luz visível. Deste modo, nos objetos metálicos, a luz é imediatamente absorvida assim que o elétron passa para um estado excitado. O continuum dos estados eletrônicos não ocupados disponíveis resulta em um continuum de energias de fótons absorvidas e, portanto, o metal é opaco. Quando o elétron volta ao estado original, um fóton é emitido, e a reflexão é observada. Assim, os metais possuem brilho metálico.

Os metais devem a sua alta plasticidade, tenacidade, ductilidade e condutividade elétrica, bem como a sua baixa dureza e brilho metálico, às ligações metálicas. Como são constituídos por átomos esféricos em uma nuvem de

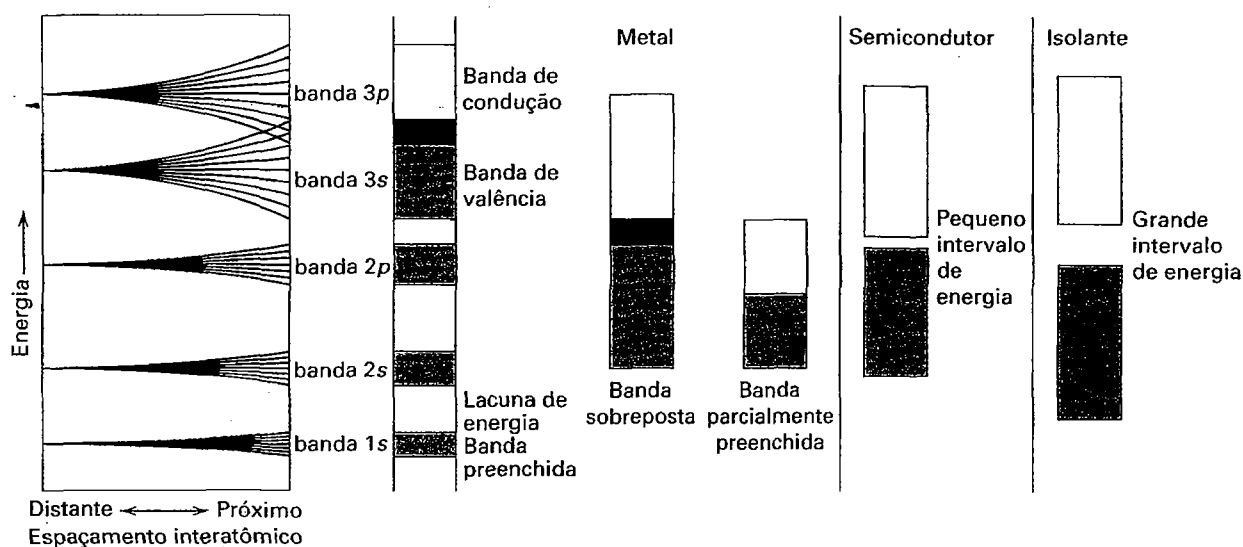



FIGURA 3.16 Bandas de energia para os metais, semicondutores e isolantes. Níveis discretos de energia são representados pelas linhas no lado esquerdo do diagrama. Quando os átomos são colocados muito próximos, os níveis de energia espalham-se e sobrepõem-se, como mostrado aqui para o magnésio. Os elétrons do orbital 3*s* (banda de valência, cinza) se movem no orbital sobreposto 3*p* (banda de condução, cinza-claro). Os metais têm bandas de energia parcialmente preenchidas ou sobrepostas (cinza-escuro); os semicondutores têm somente uma pequena lacuna de energia entre as bandas de condução e de valência; os isolantes têm uma grande lacuna de energia entre as bandas. As bandas não sombreadas representam as bandas de condução. (As duas colunas da esquerda deste diagrama são modificações da Fig. 3.8 (p.50) do livro *Introduction to Mineralogy*, 2000 de W. D. Nesse e, com a permissão da Oxford University Press, Oxford, U.K., as quatro colunas à direita foram modificadas de *General Chemistry* (com CD-ROM e Info Trac), 7ª Ed. de WUITTEN/DAVIES/PECK/STANLEY, 2004. Reimpresso com a permissão da Brooks/Cole, uma divisão da Thomson Learning: www.thomson rights.com Fax 800-730-2215.)

elétrons, os átomos têm empacotamento apertado e a força da ligação é aproximadamente igual em todas as direções. Além disso, o empacotamento apertado dos átomos esféricos (que pode ser modelado com bolas de pingue-pongue) origina um arranjo denso e resulta na alta densidade da maioria dos metais. Quando um metal é martelado, ele tende a deformar em vez de quebrar (como nos cristais iônicos) porque os átomos rolam uns sobre os outros sem o estabelecimento de forças eletrostáticas repulsivas (ver a Tabela 3.10 para um resumo das propriedades). Esta propriedade atômica é responsável pelo comportamento físico dos metais sob tensão. Alguns metais têm ainda outra propriedade distintiva. O sódio e seus vizinhos césio, rubídio e potássio possuem elétrons tão livres que o impacto da energia radiante da luz elimina um número considerável de elétrons inteiramente livres da estrutura. Este efeito fotoelétrico, no qual se baseiam alguns instrumentos como exposímetros, demostra que os elétrons são muito fracamente presos na estrutura dos metais.

Entre os minerais, somente os metais nativos apresentam ligações puramente metálicas. Estes minerais são o ouro, Au, a prata, Ag, o cobre, Cu, etc. A Tabela 3.10 apresenta uma breve lista de algumas propriedades relacionadas às ligações metálicas nos materiais cristalinos. Entretanto, também existem ligações híbridas (mistas) entre as metálicas e de outros tipos. Os sulfetos, como a pirita, possuem ligações parcialmente metálicas que originam o seu brilho metálico característico.

Ligações covalentes

Entre os dois mecanismos de ligação apresentados anteriormente existe outro tipo de ligação que é intermediário entre as ligações iônicas e as metálicas.

Em muitos casos, *a configuração do gás nobre pode ser adquirida se dois (ou mais) átomos compartilharem os seus elétrons de valência mais externos.* Este compartilhamento de elétrons é a base das **ligações covalentes.**

A configuração de gás nobre resultante ocorre simultaneamente ao redor de cada átomo e os orbitais eletrônicos se sobrepõem. Como foi discutido anteriormente, um único átomo de cloro com um orbital de valência incompleto é altamente reativo. Ele prende e se combina com quase tudo que se encontra na sua vizinhança. Geralmente, o seu vizinho mais próximo é outro átomo de cloro. Quando isto ocorre, os dois átomos de cloro se unem de tal forma que dois elétrons, um de cada átomo de cloro, duplicam as suas funções nos orbitais mais externos de ambos os átomos. Pelo compartilhamento dos elétrons, ambos os átomos de Cl adquirem a configuração estável de um gás nobre e os dois átomos de cloro ficam fortemente ligados por ligação covalente.

O mecanismo de ligação entre eles pode ser simbolicamente apresentado da seguinte forma:

$$\cdot\ddot{\underset{..}{Cl}}: + \cdot\ddot{\underset{..}{Cl}}: \rightarrow :\ddot{\underset{..}{Cl}}:\ddot{\underset{..}{Cl}}:$$

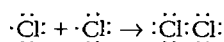
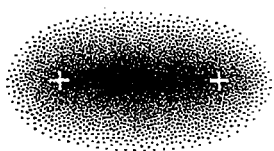



FIGURA 3.17 Representação esquemática da distribuição dos elétrons entre dois átomos com ligação covalente.

Os pequenos pontos representam os elétrons de valência da camada mais externa nos orbitais *s* e *p* da camada M no cloro (esta notação é conhecida como símbolos de Lewis, proposta pelo químico americano Gilbert N. Lewis, 1875-1946). A camada de valência é completada pelo compartilhamento de elétrons entre os dois átomos de cloro no lado direito da equação. A energia de ligação do átomo é inteiramente consumida na união com um vizinho, e as moléculas estáveis de Cl_2 mostram uma leve tendência de se ligar uma a outra. Uma representação esquemática deste tipo de ligação covalente é apresentada na Fig. 3.17.

O número de ligações covalentes que um átomo pode formar pode geralmente ser previsto contando-se o número de elétrons necessários para se adquirir uma configuração eletrônica estável (como a de um gás nobre). Em geral, estes elementos próximos do centro da tabela periódica, tais como o carbono, o silício, o alumínio e o enxofre, têm dois, três e quatro vacâncias nos seus orbitais externos. Eles podem formar ligações covalentes com os átomos vizinhos, como no caso do carbono. O carbono tem quatro elétrons na sua camada de valência. Compartilhando quatro elétrons adicionais, ele adquire a configuração do gás nobre neônio. (Ele não pode formar uma ligação iônica porque todos os elétrons têm energias semelhantes.) Os quatro elétrons de valência em cada carbono são suficientes para preencher os orbitais ligantes pelo compartilhamento de elétrons com quatro outros átomos de carbono. Isto forma uma configuração muito estável e firmemente ligada com a forma de um tetraedro com um átomo de carbono central ligado a quatro outros átomos de carbono nos vértices (Fig. 3.18). Cada átomo de carbono é ligado a

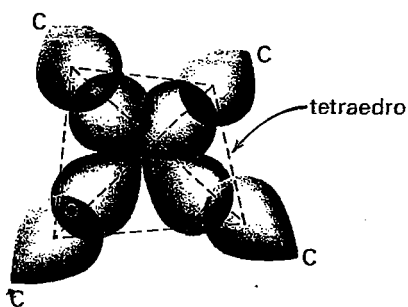



FIGURA 3.18 Representação esquemática da superposição de orbitais entre um átomo de C (no centro da figura) com orbitais similares dos quatro átomos de carbono nos vértices. Esta figura representa a ligação covalente no diamante.

quatro outros, formando um retículo contínuo. Os orbitais dos elétrons apresentam uma grande superposição, produzindo ligações muito fortes. A energia das ligações é fortemente localizada nas vizinhanças dos elétrons compartilhados, produzindo uma estrutura muito rígida – a do diamante, a substância natural de maior dureza. Como todos os elétrons de valência no diamante são usados para ligação, nenhum pode se mover livremente para conduzir eletricidade. Consequentemente, o diamante é um bom isolante elétrico.

Nas estruturas formadas por ligações covalentes, a distância interatômica é geralmente igual à média aritmética das distâncias interatômicas em cristais das substâncias elementares. No diamante, o espaçamento C-C é de 1,54 Å. Na sílica a distância Si-Si é de 2,34 Å. Portanto, se estes átomos se unirem para formar um composto, Si-C, a distância silício-carbono será de aproximadamente 1,94 Å, a média aritmética dos espaçamentos dos elementos (1,54 = 2,34/2). Medidas de raios X (Capítulo 14) confirmam este espaçamento no conhecido abrasivo sintético carbeto de silício, como 1,93 Å.

Este compartilhamento de elétrons ou ligação covalente é a mais forte das ligações químicas. Os minerais com ligações covalentes são caracterizados, em geral, por serem insolúveis (reatividade lenta), estabilidade química e mecânica e pontos de fusão muito altos. Eles não produzem íons no estado dissolvido e são não condutores de eletricidade, tanto no estado sólido quanto em solução. A acentuada localização das forças elétricas nas vizinhanças do elétron compartilhado conduz a uma ligação altamente direcional (Fig. 3.17). Os íons não são mais esféricos e a simetria dos cristais resultantes deve ser menor (menos simétricos) que quando ocorre ligação iônica (Tabela 3.10).

Estimativa do caráter do mecanismo de ligação

Eletronegatividade

Em muitos materiais naturais existem ligações híbridas (ou mistas). Parece haver algum compartilhamento de elétrons (ligação covalente) na maioria dos cristais iônicos, enquanto átomos em substâncias covalentes comumente apresentam alguma carga eletrostática (como nas ligações iônicas). As ligações entre elementos da primeira e sétima colunas da tabela periódica e entre a segunda e a sexta colunas são dominantemente iônicas. Exemplos são os halogenetos alcalinos, (p.ex., NaCl) e os óxidos alcalino-terrosos (p.ex., MgO). As ligações entre o mesmo átomo ou entre átomos próximos na tabela periódica tendem a ser covalentes (p. ex., C). Além disso, ligações metálicas são similares às ligações covalentes porque ambas envolvem o compartilhamento de elétrons. Portanto, o grau de compartilhamento de elétrons sugere que pode haver ligações com características de ambas, covalente e metálica. Isto é apresentado esquematicamente na Fig. 3.19, usando um diagrama triangular com os três tipos de ligações de valência posicionados nos seus vértices.

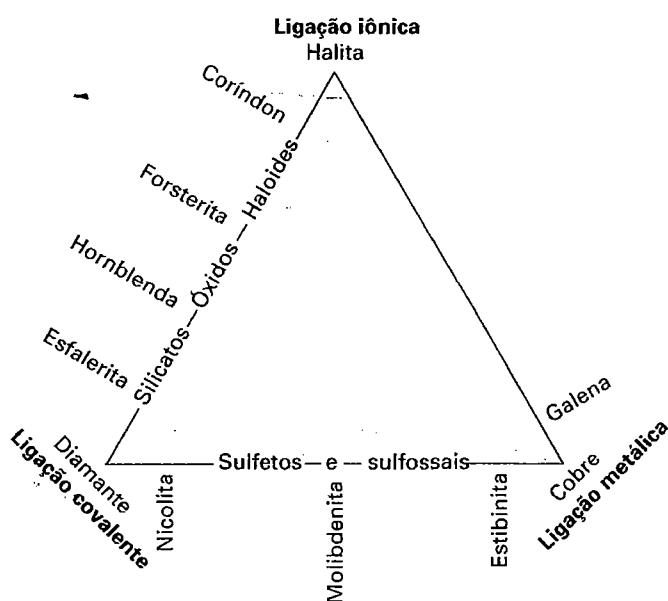



FIGURA 3.19 Natureza gradacional e híbrida (mista) das ligações químicas nos minerais. Cada vértice representa um tipo de ligação puro. O sombreamento representa esquematicamente a natureza mista dos mecanismos de ligação. São apresentados os mecanismos de ligação para vários minerais. (Modificado de Blackburn e Denner, *Principles of Mineralogy*, 2e, Copyright 1994, William C. Brown Publishing. Reproduzido com a permissão da McGraw Hill Companies.)

A área sombreada entre as ligações representa a extensão das características observadas nos minerais.

Para avaliar a quantidade de características iônicas (ou covalentes) entre dois elementos ligantes, Linus Pauling em 1939, desenvolveu um método pelo qual a porcentagem de caráter iônico de uma ligação química pode ser estimada. A base deste método é a sua escala de eletronegatividade dos elementos. Estes valores são baseados, em parte, nos *potenciais de ionização*.

Eletronegatividade *é a medida da habilidade de um átomo em uma estrutura cristalina (ou molécula) de ganhar (ou perder) elétrons da sua camada externa.*

Ela é expressa como um número adimensional que é calculado a partir da força de ligação conhecida entre os átomos nas moléculas (ver a Tabela 3.5 para uma lista parcial destes valores; ver também a Fig. 3.20). Os elementos com *baixos* valores de eletronegatividade são *doadores* de elétrons, eles abandonam facilmente os seus elétrons de valência para formar cátions. Aqueles com *altos* valores agem como *receptores* de elétrons e têm grande tendência de ganhar elétrons para formar ânions. O lítio (Li) tem eletronegatividade igual a 1,0. O carbono (C), 2,5 e o flúor (F) 4,0. O valor de eletronegatividade dos gases nobres é zero porque estes átomos não atraem (nem perdem) elétrons.

Dentro de um período específico (na tabela periódica), a eletronegatividade cresce em função do aumento do número atômico (ver as Figs. 3.11b e 3.10). Os valores de eletronegatividade dos elementos na coluna I (H, Li, Na, K, Rb, etc.; ver a Tabela 3.5) ou na coluna II (Be, Mg, Ca, Sr, etc.) decrescem com o aumento do número atômico como mostram as Figuras 3.11b e 3.20. O mesmo se aplica para os seus valores de

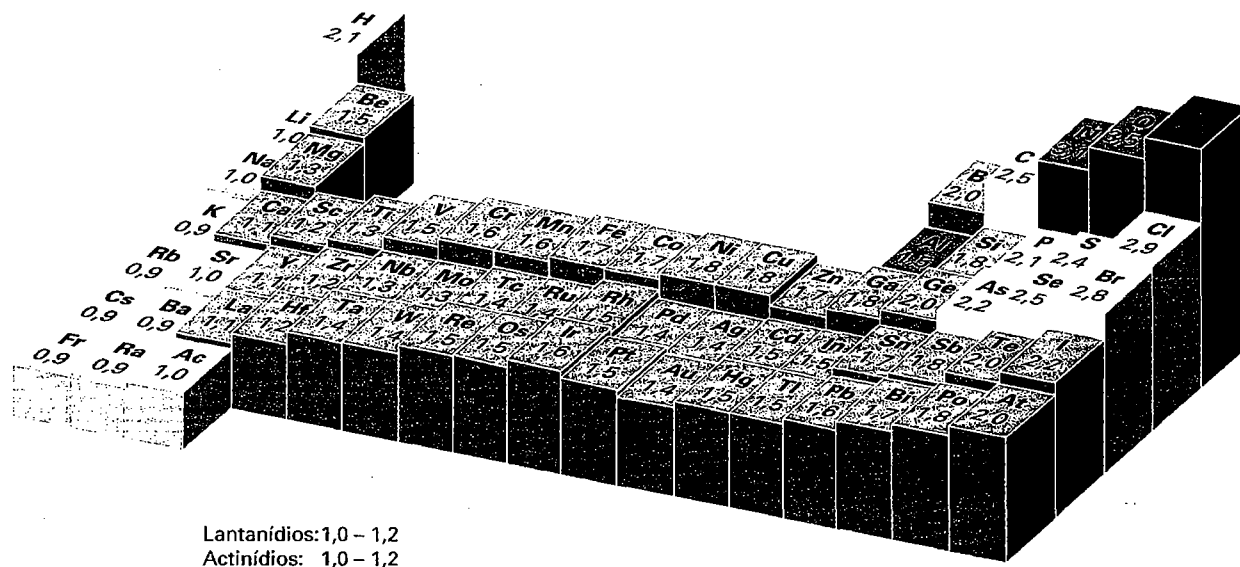



FIGURA 3.20 Eletronegatividades dos elementos (extraído de Brady, J.E., Russel, J.W. and Holum, J.R. 2000. *Chemistry, matter and its changes*. 3rd Ed. Wiley, New York).

potencial de ionização. Isto sugere que a energia de ligação entre o núcleo e o primeiro elétron de valência em um elemento (em uma coluna específica) decresce com o aumento do volume do átomo na coluna. Isto implica que átomos grandes mantêm seus elétrons de valência mais livremente do que os átomos pequenos. O conceito de eletronegatividade é especialmente útil na avaliação do tipo de ligação formada entre átomos diferentes.

A *diferença* nos valores de eletronegatividade dos elementos é uma expressão do caráter iônico da ligação formada pelos seus átomos. Esta diferença é expressa como o valor absoluto de $X_a - X_b$, onde X_a é a eletronegatividade do elemento A ligado ao elemento Bcom seu próprio valor de eletronegatividade X_b. Linus Pauling usou esta diferença nos valores de eletronegatividade na formulação de uma equação para estimar o caráter iônico de uma única ligação:

$$\text{Quantidade de caráter iônico} = 1 - e^{-0{,}25(X_a - X_b)^2}$$

Esta função matemática é a curva apresentada na Fig. 3.21. Com o uso desta curva, pode-se estimar a quantidade do caráter iônico de qualquer ligação. Inicialmente calcula-se a diferença na eletronegatividade, e então encontra-se a fração do caráter iônico correspondente na curva. Observa-se a partir da Fig. 3.21 que compostos formados por elementos com grande diferença de eletronegatividade são mais iônicos que os compostos formados por elementos com valores similares de eletronegatividade.

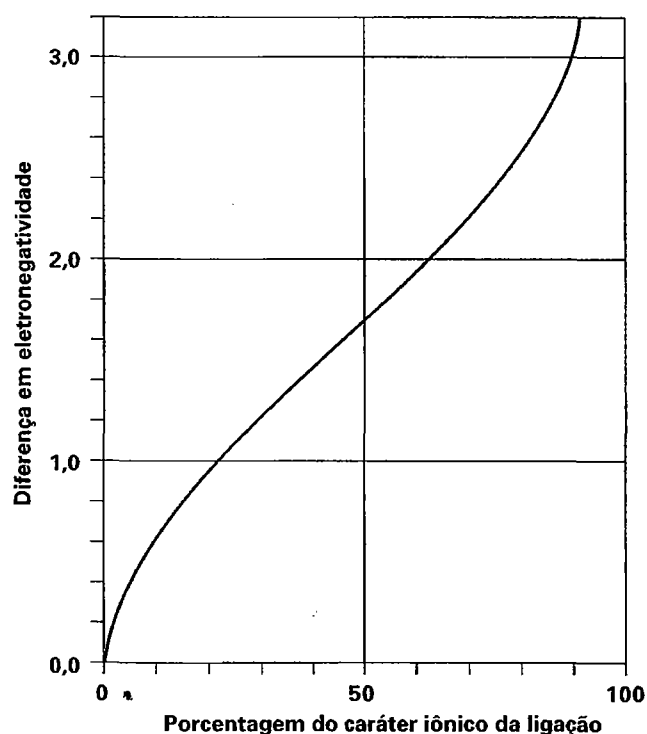



FIGURA 3.21 Curva que relaciona a porcentagem do caráter iônico de uma ligação A-B à diferença em eletronegatividade (X_A-X_B) dos átomos. (A partir de Pauling, L. 1960. *The nature of chemical bond.* Cornell University Press, Ithaca, New York.)

Por exemplo, o composto NaF é constituído por Na (e.n. = 0,9) e F (e.n. = 4,0). A diferença em eletronegatividade é 3,1, que corresponde a ≈ 92% de caráter iônico. Portanto, a ligação NaF é essencialmente iônica. Por outro lado, TiC tem uma diferença de eletronegatividade de 1,2, ou ≈ 30% de caráter iônico. Portanto, TiC contém um tipo de ligação mais covalente (70%). Do mesmo modo, pode-se avaliar o caráter iônico do tipo de ligação entre o silício e o oxigênio. O valor absoluto para (Si-O) é em torno de 1,7, e este tipo de ligação tem caráter 50% iônico (e, portanto, 50% covalente, Fig. 3.21).

A ligação híbrida (ou mista) Si-O é encontrada no quartzo. A ligação que une os átomos de silício e oxigênio no quartzo mostra características de ligação iônica e covalente em quantidades aproximadamente iguais. A forte ligação entre os íons Si^{+4} e O^{-2} no SiO_2 faz com que a densidade de elétrons dos dois íons esteja localizada entre o núcleo do Si e O. Tais distorções das nuvens eletrônicas de formas geralmente esféricas para mais elípticas foram determinadas diretamente por medidas de intensidade de difração de raios X (ver o Capítulo 14). A Figura 3.22 mostra um considerável aumento da densidade de carga na ligação Si-O da coesita, SiO_2, com a mais forte concentração de carga na vizinhança dos átomos mais eletronegativos de oxigênio. Isto mostra que

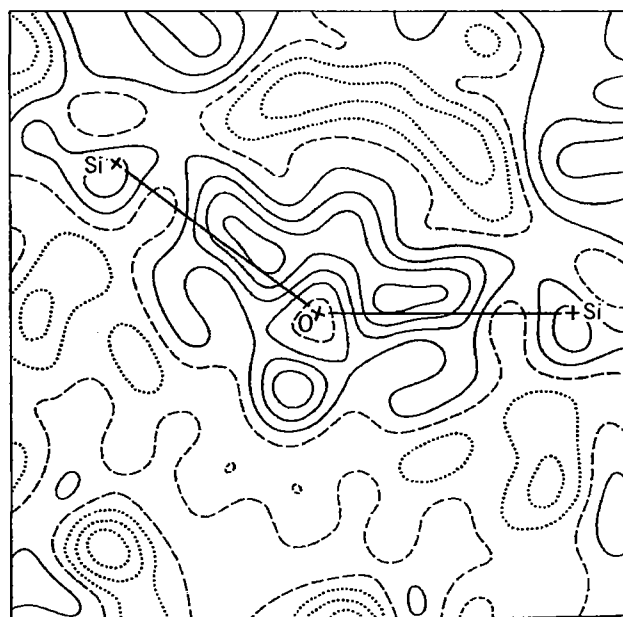



FIGURA 3.22 Mapa de distribuição da densidade eletrônica de uma ligação Si-O-Si na coesita, um dos polimorfos de SiO_2 de alta pressão. Este mapa mostra a diferença entre a densidade total de elétrons e a densidade de elétrons antes da formação da ligação. Os contornos sólidos representam a densidade de elétrons positiva, os contornos pontilhados a densidade negativa e a grande linha tracejada a densidade zero. Os intervalos entre as linhas são de 0,1 elétrons por Å. A distância entre O e Si é de 1,61 Å. (Extraído de Geisinger, K.L. e Gibbs, G.V. 1983. An X-ray diffraction study of the electron distribution in coesita. *Geological Society of America, Abstracts with Programs,* 15:580.)

a eletronegatividade, juntamente com o tamanho iônico e a valência, é útil para prever o comportamento químico dos elementos.

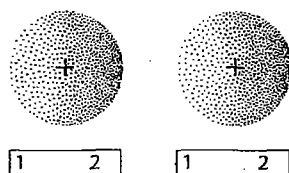
Ligações que não envolvem elétrons de valência

Ligações químicas também podem ser formadas por forças eletrostáticas relativamente fracas desenvolvidas pela distribuição assimétrica de cargas. Tais mecanismos de ligação não dependem da transferência de elétrons de valência de um átomo para outro. As **forças de van der Waals** e as **ligações de hidrogênio** são dois tipos de mecanismos de ligação que resultam as distribuição assimétrica de cargas.

Ligações de van der Waals

As **ligações de van der Waals** são ligações decorrentes de cargas residuais.

Ligam moléculas neutras e unidades estruturais essencialmente não carregadas formando uma estrutura coesa em virtude das pequenas cargas elétricas residuais existentes na sua superfície.

Os elétrons nos orbitais ocupados dos átomos em interação sincronizam seus movimentos para evitarem uns aos outros o máximo possível de forma que uma fraca atração dipolar instantânea é produzida entre os dois átomos (frequentemente chamada de dipolo dinâmico; Fig. 3.23). Isto resulta em uma pequena concentração de carga positiva numa ponta, e uma correspondente carência de carga positiva na outra (o que resulta em uma pequena carga negativa). A carga positiva final de um lado da molécula atrai elétrons da molécula vizinha. Este dipolo fraco pode induzir um efeito similar nos átomos vizinhos, o que fará com que a molécula inteira seja unida por este fraco efeito de dipolo. Este tipo de ligação é especialmente eficaz sobre grandes distâncias nas estruturas moleculares. Na formação dos cristais, estas moléculas são alinhadas com os polos negativos contra os polos positivos das moléculas vizinhas. Este é o mecanismo que liga as moléculas de Cl_2 no Cl_2 sólido e em outras moléculas neutras, tais como N_2 e O_2, para formar sólidos moleculares apesar do fato de que todos os orbitais de valência estejam ocupados tanto por elétrons não ligantes quanto por elétrons usados em ligações covalentes para formar *dímeros* (um dímero é uma molécula criada a partir de duas unidades idênticas mais simples). Embora seja comum em compostos orgânicos e em gases solidificados, este tipo de ligação é muito menos comum em minerais.

Quando uma ligação do tipo van der Waals está presente nos minerais, ela geralmente define uma zona de clivagem e de baixa dureza. Ela é a mais fraca das ligações químicas. Dois minerais, grafita e enxofre, contêm ligações de van der Waals. A grafita consiste em camadas de átomos de carbono unidas por ligações covalentes ligadas somente por forças de van der Waals (Fig. 3.24 e Tabela 3.10). Este fraco mecanismo de ligação permite o uso da grafita em lápis. A grafita é mole e facilmente deixa traço, que fica marcado no papel. A forma cristalina mais comum do enxofre é formada por discretas moléculas de S_8 com estrutura cíclica (Figs. 3.25a e b). Dentro do anel, as ligações são covalentes puras, porém os anéis adjacentes são unidos por forças de van der Waals, o que determina a baixa dureza do enxofre (D = 1,5 – 2,5) e o seu baixo ponto de fusão (112,87°C). As propriedades dos minerais que contém ligações de van der Waals são apresentadas na Tabela 3.10.

São as forças de van der Waals que permitem às lagartixas subirem em paredes. Forças de van der Waals estabelecidas entre as fibras nos seus pés e o substrato onde elas se arrastam, conferem a impressionante habilidade de escalar sem esforço.

FIGURA 3.23 Polarização de um átomo por outro pelo aumento na concentração de elétrons em um lado do átomo. Isto causa um efeito dipolo. A fraca atração dipolo é a ligação de van der Waals.

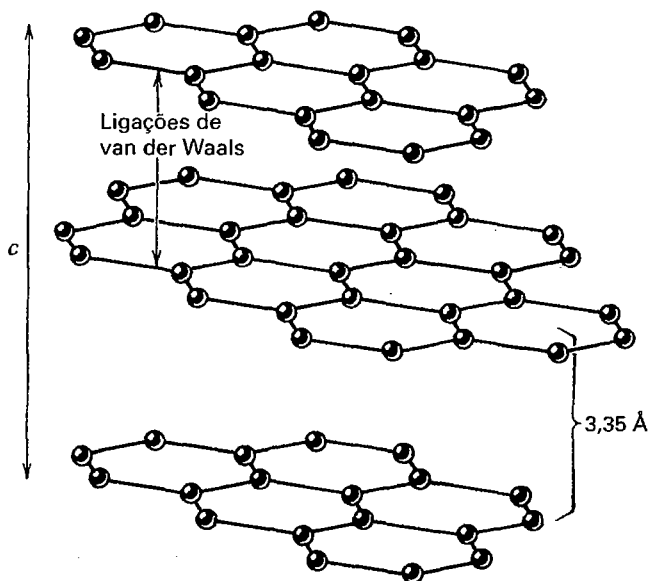



FIGURA 3.24 Esquema em perpectiva da estrutura da grafita com ligações covalentes entre os átomos de carbono dentro das camadas e ligação residual (van der Waals) entre as camadas. Notar a grande separação (3,35Å) entre as camadas, o que origina a clivagem.

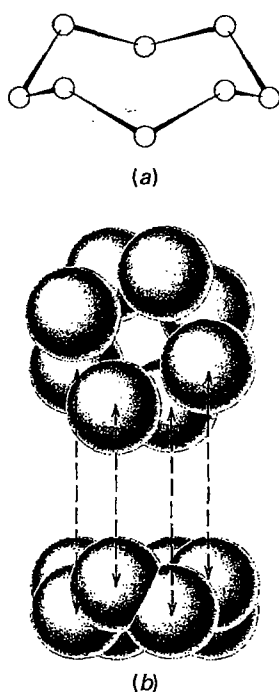



FIGURA 3.25 (a) Anéis de S_8 ocorrem na estrutura cristalina do enxofre. Estes anéis são ligados uns aos outros por forças de van der Waals. (b) Os anéis de S_8 vistos em planta e em perfil.

Ligações de hidrogênio

Moléculas polares, aquelas que apresentam algum tipo de comportamento dipolar, podem formar estruturas cristalinas pela atração entre as pontas com cargas opostas das moléculas (Fig. 3.26a). Se as moléculas se ligam e deixam uma parte com mais carga que a outra, ocorre uma ligação polar. Um tipo especial de ligação polar é a ligação de hidrogênio.

Ligações de hidrogênio são ligações eletrostáticas entre um íon hidrogênio positivamente carregado e um íon negativamente carregado, como O^{-2} ou N^{-3}.

Como o hidrogênio tem somente um elétron, quando ele transfere este elétron para outro íon mais eletronegativo em uma ligação iônica, o próton restante do núcleo do hidrogênio torna-se desprotegido. Este íon positivo tem a habilidade de formar ligações eletrostáticas fracas (ligações de hidrogênio) com outros íons negativos ou com as pontas negativas de moléculas polares, como H_2O (Fig. 3.26b). Esta aproximação leva à formação de uma ligação dipolo-dipolo, que é relativamente fraca se comparada aos mecanismos de ligação iônicos e covalentes. Entretanto, a ligação de hidrogênio é consideravelmente mais forte que as de van der Waals.

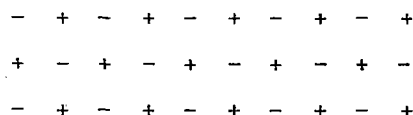
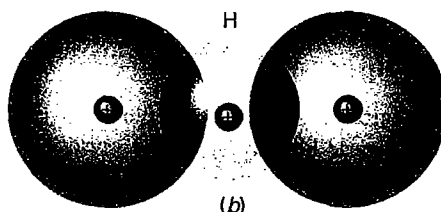
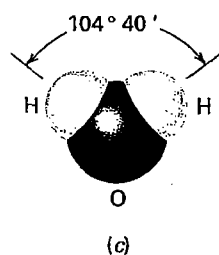
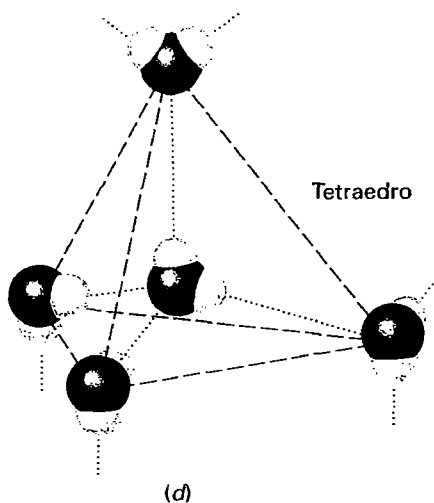



FIGURA 3.26 (a) Representação esquemática do empacotamento de moléculas polares em um sólido cristalino. As cargas de sinais opostos estão posicionadas como vizinhos mais próximos. (b) Modelo da ligação de hidrogênio. (c) Uma molécula da água e o ângulo de ligação entre H-O-H. (d) Ligações de hidrogênio apresentadas por um dos polimorfos do gelo. A coordenação é tetraédrica e similar à do diamante.

O gelo é um exemplo muito bom de ligação de hidrogênio. A forma de uma molécula de H_2O é polar (Fig. 3.26c) com a concentração da carga positiva em um lado da molécula. Por isso, os dois átomos de hidrogênio na molécula de H_2O (carga geral positiva) podem se ligar com duas cargas negativas concentradas no lado do oxigênio. Desta forma, dois hidrogênios disponibilizam uma ligação com duas outras moléculas vizinhas de H_2O. Duas moléculas vizinhas de H_2O adicionais, por sua vez, disponibilizam átomos de H para fazer mais duas ligações de hidrogênio. Portanto, cada átomo de oxigênio é ligado com quatro átomos de oxigênio vizinhos em um arranjo tetraédrico, por meio das ligações de hidrogênio. (A Fig. 3.26d ilustra a estrutura de ligações tetraédricas de uma forma de gelo; ver também a ilustração da estrutura do gelo I na parte inicial deste capítulo.) O gelo é menos denso que a água na temperatura de fusão. No início da fusão, esta estrutura relativamente aberta colapsa e, no líquido resultante, as moléculas de H_2O têm um empacotamento mais denso que no sólido. Por isso, o gelo flutua na água.

Como no caso das forças de van der Waals, as ligações de hidrogênio são fracas, mas existem muitas ligações por unidade de volume em uma estrutura, fazendo com que o resultado geral seja um material relativamente duro. A ligação de hidrogênio é comum em hidróxidos em que o grupo $(OH)^-$ não se comporta estritamente como um grupo aniônico esférico, sendo mais realisticamente representado por uma coordenação assimétrica, o que produz um efeito dipolo. A ligação de hidrogênio está também presente em muitos filossilicatos, como nas micas e nos argilominerais, que contêm grupos hidroxila.

Cristais com mais de um tipo de ligação

Entre as substâncias naturais, com suas tremendas diversidades e complexidades, a presença de um único tipo de ligação em um mineral é rara, sendo que dois ou mais tipos coexistem na maioria dos minerais. Sempre que um mineral for constituído por mais de um elemento químico, este mineral pode ter mais de um tipo de ligação e, como discutido anteriormente, mesmo nos minerais com um único elemento, mais de um tipo de ligação pode ocorrer. No ouro (Au), todos os átomos são de ouro, unidos por ligações metálicas. Já na grafita, C, existem dois tipos de ligações, covalentes e forças de van der Waals. Nos minerais com mais de um cátion, é comum a ocorrência de mais de um tipo de ligação. Por exemplo, a calcita tem a fórmula $CaCO_3$. Como os cátions são cercados pelos ânions, cada Ca é ligado ao O e cada C é ligado ao O. Isto gera a possibilidade de pelo menos dois tipos de ligação. Podemos estimar o caráter dos tipos de ligação entre Ca-O e C-O usando as eletronegatividades. Por exemplo, a ligação Ca-O tem caráter iônico (baseado nos valores de e.n. de 1,1 −3,5 = valor absoluto de 2,5), enquanto que a ligação C-O tem caráter covalente (e.n. de 2,5 e 3,5 = 1,0). Muitos minerais, como as micas, contêm dois ou mais tipos de ligações de caráter e força diferentes. Esta diferença na força da ligação é o que promove a **clivagem**. *Os minerais rompem onde as ligações são mais fracas.* Se todas as ligações têm a mesma força, os minerais tendem a apresentar fraturas e não clivagens ao longo de planos definidos.

Quando existe mais de um tipo de ligação na estrutura de um cristal, ele apresenta propriedades oriundas dos diferentes tipos de ligação resultando em propriedades fortemente direcionais. Assim, na grafita, a estrutura cristalina consiste em finas lamelas unidas por fortes ligações covalentes *nos* planos das lamelas, enquanto que a excelente clivagem resulta das ligações por forças de van der Waals que ocorrem *entre* as lamelas (Fig. 3.24). Os filossilicatos são formados por folhas de tetraedros de sílica fortemente ligados, com ligações iônicas e de hidrogênio, relativamente mais fracas unindo as folhas. Os filossilicatos refletem, na sua notável clivagem basal entre as lamelas, a diferença na força entre os dois tipos de ligação (ver as Figs. 18.32, 18.34 e 18.36). O hábito e a clivagem prismática dos piroxênios e dos anfibólios e o hábito prismático curto, mais maciço e a clivagem dos feldspatos são, do mesmo modo, o resultado de ligações relativamente mais fracas que unem unidades estruturais mais fortemente ligadas tendo formas maciças, em cadeias ou em bandas (ver também o Capítulo 2). A galena, PbS, apresenta características relacionadas às ligações metálicas (Pb-Pb), com a boa condutividade elétrica e o brilho metálico, e às ligações iônicas (Pb-S), com a excelente clivagem e o comportamento frágil.

Referências e leituras adicionais

Ahrens, L. H. 1952. The use of ionization potentials. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2: 155–69.

Bloss, F. D. 1994. *Crystallography and crystal chemistry: An introduction.* Reprint of original text of 1971. Mineralogical Society of America, Washington, D.C.

Brady, J. E., J. W. Russell, and J. R. Holum. 2000. *Chemistry: The study of matter, and its changes.* 3rd ed. Wiley, New York.

Bragg, W. L., and G. F. Claringbull. 1965. *Crystal structure of minerals.* Cornell University Press, Ithaca, New York.

Brown, T. H., E. LeMay, and B. E. Bursten. 2005. *Chemistry: The central science.* 10th ed. Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey.

Cotton, F. A., G. Wilkinson, and P. L. Gaus. 1995. *Basic inorganic chemistry.* 3rd ed. Wiley, New York.

Evans, R. C. 1966. *An introduction to crystal chemistry.* 2nd ed. Cambridge University Press, Cambridge, England.

Griffen, D. T. 1992. *Silicate crystal chemistry.* Oxford University Press, New York.

Klein, C. 2008. *Minerals and rocks: Exercises in crystal and mineral chemistry, crystallography, X-ray powder diffraction, mineral and rock identification, and ore mineralogy.* 3rd ed. Wiley, New York.

Liebau, F. 1985. *Structural chemistry of silicates, structure, bonding and classification.* Springer-Verlag, New York.

Mason, B., and C. B. Moore. 1982. *Principles of geochemistry.* 4th ed. Wiley, New York.

Nesse, W. D. 2000. *Introduction to mineralogy.* Oxford University Press, New York.

Pauling, L. 1960. *The nature of the chemical bond.* 3rd ed. Cornell University Press, Ithaca, New York.

Pimentel, G. C., and R. D. Spratley. 1969. *Chemical bonding clarified through quantum mechanics.* Holden Day, San Francisco.

Shannon, R. D., and C. T. Prewitt. 1969. Effective ionic radii in oxides and flourides. *Acta Crystallographica* 25: 925–46.

Shannon, R. D. 1976. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica* A32: 751–767.

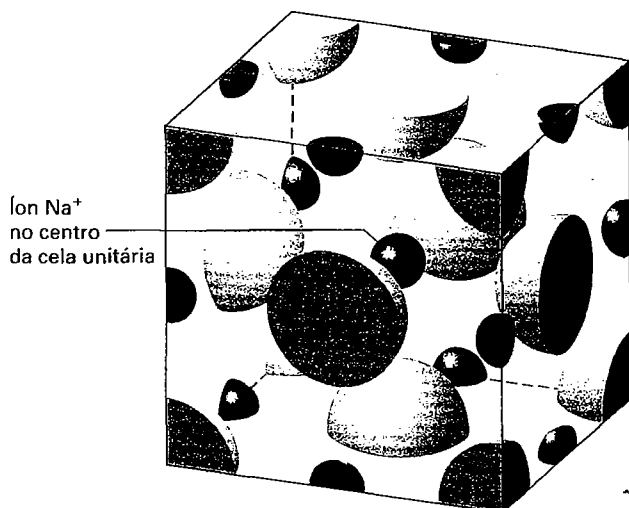
Silberberg, M. S. 2004. *Chemistry: The molecular nature of matter and change.* 3rd ed. McGraw Hill, New York.

Smyth, J. R., and D. L. Bish. 1988. *Crystal structures and cation sites of the rock-forming minerals.* Allen & Unwin, Boston.

Wells, A. G. 1991. *Structural inorganic chemistry.* 5th ed. Clarendon Press, Oxford, England.

Whitten, K. W., R. E. Davis, M. L. Peck, and G. G. Stanley, 2004. *General chemisty.* 7th ed. Thomson-Brooks/Cole, Belmont, California.

CAPÍTULO

4 Aspectos das Estruturas dos Cristais

Vista ampliada de uma cela unitária de halita, NaCl, mostrando a posição central do íon Na^+. Nessa representação da cela unitária, pode-se contar o número total de íons que a compõem. O Cl^- está localizado nos oito vértices e nos centros das seis faces. Isto é, 8 vértices × ⅛ Cl^- = 1 Cl^- e 6 faces × ½ = 3 Cl^- totalizando 4 Cl^-. Quanto aos íons Na^+, há um deles em cada uma das 12 arestas do cubo (cada um contribui com ¼ para o cubo) e um íon inteiro no centro do cubo. Isso totaliza 12 × ¼ Na^+ = 3 Na^+. Somando-se o Na^+ do centro, temos 4 Na^+. Isso significa que o número de íons Na^+ também é quatro, resultando numa razão Na:Cl de 1:1, para haver neutralidade elétrica. (De Brady, J.E. e G.E. Humiston. 1982. General Chemistry. Wiley, New York. 265.)

A estrutura dos materiais cristalinos fornece a ligação entre a configuração atômica (ou iônica) e a manifestação macroscópica de características físicas. No capítulo anterior, os blocos construtivos fundamentais da matéria e suas propriedades eletrônicas foram revisados para elucidar a forma com que os constituintes químicos se combinam. Tendo em vista que os arranjos de empacotamento dos átomos e íons também influenciam a estrutura mineral resultante, neste capítulo serão discutidos os principais controles das estruturas cristalinas, bem como as formas com que os átomos e íons se aninham juntos nas estruturas e como se aplicam generalidades como as "Regras de Pauling". Apresentam-se, ainda, métodos para representar as estruturas cristalinas, bem como os tipos de estruturas comuns encontrados na natureza. Os aspectos da simetria externa dos cristais como uma expressão de seu arranjo atômico interno serão discutidos subsequentemente nos Capítulos 6 e 7.

A estrutura dos materiais cristalinos é a base para a compreensão de muitas propriedades físicas, tais como clivagem, dureza, densidade, ponto de fusão, e de propriedades ópticas, como o índice de refração. O inverso é verdadeiro – é possível deduzir os elementos básicos da estrutura cristalina, em parte, por meio das propriedades físicas observáveis, como foi discutido anteriormente com respeito às ligações entre elementos químicos (ver o Capítulo 3). A compreensão de uma estrutura cristalina também ajuda a predizer aspectos de variações composicionais que ocorrem em minerais (ver o Capítulo 5). O conhecimento que temos acerca de tamanhos atômicos e iônicos, e da natureza das ligações químicas nos cristais, é proveniente da determinação precisa das estruturas cristalinas.

A ligação química é um parâmetro primário de uma estrutura mineral. Nas ligações iônicas e metálicas, considera-se que essa ligação ocorre entre cátions e ânions que se comportam como esferas (ver as Figs. 3.8 e 3.12). Essas esferas têm diferentes tamanhos, representando diferentes elementos, e agrupam-se para constituir uma estrutura mineral. Conhecendo como as esferas de diferentes tamanhos se organizam, é possível explicar os controles das estruturas cristalinas.

Coordenação de íons

Por simplicidade, será discutido primeiramente o empacotamento de átomos de metais. Em cada metal consistindo de um único elemento, considera-se que todos os átomos têm o mesmo tamanho e que tenham forma esférica, o que é baseado em mapas de densidade eletrônica (ver as Figs. 3.15b, 3.22). Esses átomos de metais agrupam-se em um arranjo ordenado que minimiza os espaços vazios. Há dois arranjos de empacotamento primário, e as estruturas são denominadas coletivamente de arranjo fechado. Essas estruturas são baseadas em **empacotamento hexagonal fechado** (EHF)* e em **empacotamento cúbico fechado** (ECF)**.

* N. de R.T.: Em inglês, HCP – *Hexagonal Closest Packing*, também traduzido como empacotamento hexagonal mais fechado.

** N. de R.T.: Em inglês, CCP – *Cubic Closest Packing*, também traduzido como empacotamento cúbico mais fechado.

Isso é facilmente ilustrado com uma bandeja contendo esferas idênticas, como bolas de gude, de pingue-pongue ou de tênis. Comece com uma camada de esferas em uma superfície plana. Quando as esferas estiverem arranjadas da forma mais compacta possível, cada uma das esferas tocará outras seis esferas em uma camada com empacotamento fechado, denominada **monocamada**. Essa camada recebe o rótulo *A* (Fig. 4.1). Entre as esferas da primeira camada (*A*) dois tipos de vazios são criados, com base na orientação de suas formas triangulares: vazios que apontam para cima (*B*) e vazios que apontam para baixo (*C*). Esses vazios criam duas posições equivalentes, que diferem apenas na orientação, na qual uma segunda camada pode alojar-se confortavelmente na primeira camada (camada inferior, *A*). Quando uma segunda camada é adicionada, aninhada nos vazios *B*, é denominada camada *B*. A diferença entre o *empacotamento hexagonal fechado* e o *empacotamento cúbico fechado* é a posição adotada por uma *terceira* camada, em relação às duas primeiras.

No **empacotamento hexagonal fechado**, as esferas da terceira camada posicionam-se repousando sobre as de-

(*a*) Camada com empacotamento hexagonal fechado

(*b*) Sequência do empacotamento hexagonal fechado: *AB AB*...

O plano deste desenho é perpendicular ao eixo ternário do vértice de um cubo

(*c*) Sequência de empacotamento cúbico fechado: ABC ABC...

(*d*)

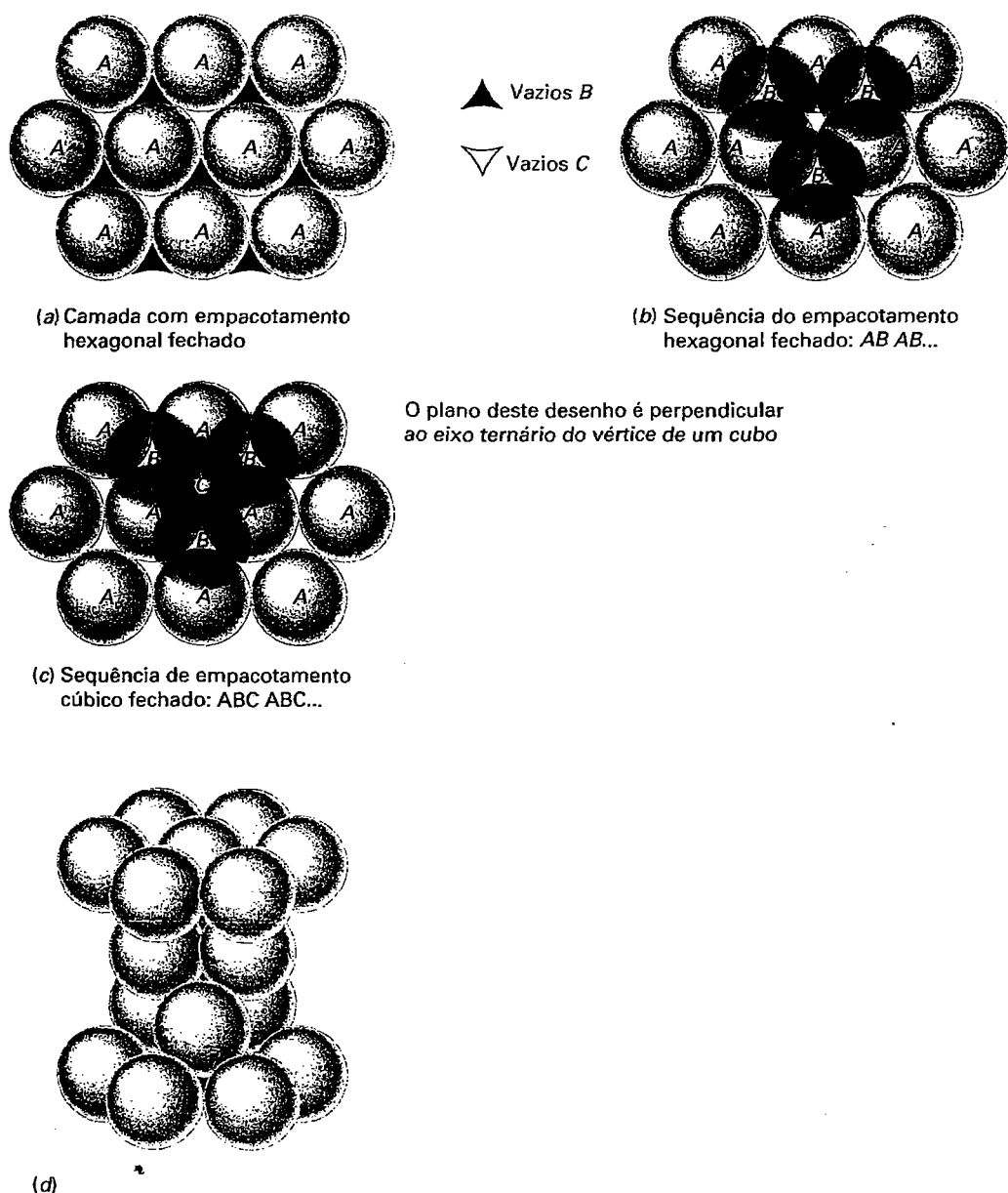



FIGURA 4.1 Empacotamento fechado de esferas idênticas (**N.C.** =12). (a) Monocamada *A* de esferas de mesmo tamanho mostrando seis esferas em contato com uma esfera central, produzindo dois tipos de vazios. (b) Adição de outra camada sobre os vazios *B*. (c) Adição de uma terceira camada sobre os vazios *C*. (d) Vista oblíqua vertical do empacotamento de (c).

pressões da segunda camada, diretamente sobre a primeira camada (*A*). As esferas alternam-se apenas entre duas posições (*A* e *B*) e essa sequência de empilhamento pode ser representada pela combinação de letras *AB* (Fig. 4.1b). Isso pode estender-se para cima pela colocação de uma camada de esferas no topo dos vazios *B*, dando origem a uma sequência de empilhamento infinita, *ABABAB*..., que é conhecida como empacotamento hexagonal fechado (EHF). Esse empacotamento de átomos produz simetria hexagonal (discutida no Capítulo 6).

No **empacotamento cúbico fechado** (ECF), cada camada na quarta posição se repete. Aqui, a terceira camada é empilhada no topo da segunda camada da sequência AB nas depressões que estão diretamente acima dos vazios *C* na primeira camada. Essa terceira camada, *C*, não tem posição equivalente às camadas *A* ou *B*, de modo que uma sequência ABC de três camadas é criada, como na Fig. 4.1c. Quando esta sequência de empilhamento se repete infinitamente, resulta uma sequência *ABCABCABC*..., ou empacotamento *cúbico fechado*.

Em ambos os arranjos de empacotamento fechado, cada esfera fica em contato com outras 12 esferas, sendo 6 no plano da esfera central, 3 acima e 3 abaixo da esfera central (Fig. 4.1d). Diz-se que os átomos coordenam-se com seus vizinhos mais próximos (os que estão em contato direto) e, no caso do empacotamento fechado, a coordenação é descrita como coordenação 12. Átomos ou íons devem ter tamanhos iguais para que ocorra a coordenação 12, que é rara em minerais, exceto nos metais nativos (ver o Capítulo 15). Por exemplo, o ouro, a prata e o cobre adquirem o arranjo ECF. Se átomos de metais têm tamanho similar, poderão substituir-se *mutuamente em tal estrutura* para formar ligas (por exemplo, ouro + prata). Alguns exemplos de EHF e ECF são mostrados na Fig. 4.2. Animações da construção dos dois tipos de empacotamento fechado – EHF e ECF – podem ser encontradas no módulo I do CD-ROM, clicando no botão "Closest Packing".

As regras de Pauling

Em ambos os arranjos de empacotamento fechado existem espaços vazios (interstícios). Esses espaços vazios podem acomodar esferas menores. Como consequência, a maioria dos minerais é constituída de numerosos elementos com tamanho iônico ou atômico variado. As ligações em muitos desses minerais, tais como aquelas entre o oxigênio e outros elementos comuns, com exceção do Si (por exemplo, Al, Na, K, Ca, Fe e

Empacotamento hexagonal fechado (EHF) (*a*)

Empacotamento cúbico fechado (ECF) (*b*)

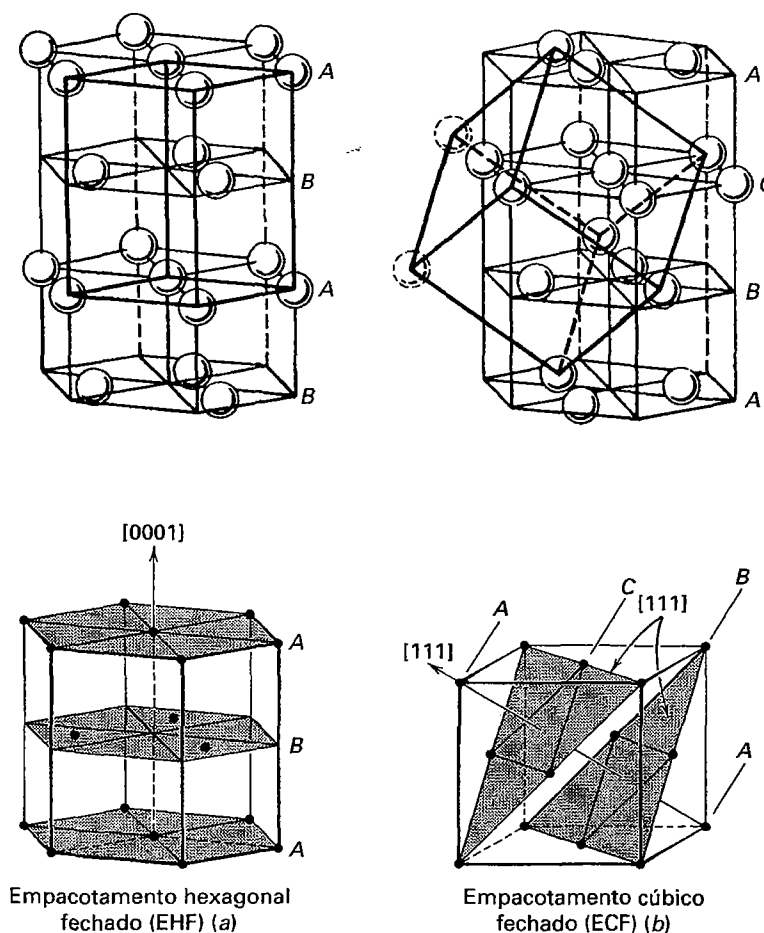



FIGURA 4.2 (a) Duas representações de um arranjo baseado em um empacotamento hexagonal fechado (EHF). (b) Duas representações de um arranjo baseado em um empacotamento cúbico fechado (ECF).

Mg), são primariamente iônicos (conforme discutido no Capítulo 3). Portanto, pode-se considerar, em uma abordagem inicial, que as estruturas dos minerais consistem em esferas de diferentes tamanhos firmemente empacotadas em um arranjo conjunto.

Nota-se que geralmente os ânions formam o arranjo com empacotamento mais fechado, e que os cátions, que são menores, preenchem os espaços vazios nesse arranjo. Entretanto, é necessário saber quais são os cátions que podem caber nesses espaços. Além disso, quais são os íons vizinhos mais próximos? Como resultado da simetria relativamente alta que resulta da ligação iônica (ver o Capítulo 3), essas ligações são consideradas não direcionais, o que permite que se avalie a geometria do empacotamento das esferas de diferentes tamanhos. Linus Pauling tratou de muitas dessas questões e compreendeu que cada estrutura cristalina estável é resultante da operação de algumas generalizações básicas que determinam a estrutura da matéria sólida. Esses princípios foram enunciados em 1929 por Pauling, como as cinco regras enumeradas abaixo, que são conhecidas coletivamente como as **Regras de Pauling** (animações das regras são apresentadas no módulo I do CD, na Seção "Pauling's Rules").

Regra 1. **O princípio da coordenação**: Um poliedro de coordenação de ânions forma-se em torno de cada cátion; a distância cátion–ânion é determinada pela soma dos raios, e o número de coordenação (isto é, o número de vizinhos mais próximos) do cátion é determinado pela razão entre os raios.

Regra 2. **O princípio da valência eletrostática**: Em uma estrutura cristalina estável, a força total das ligações de valência que alcançam um ânion a partir de todos os cátions vizinhos é igual à carga do ânion.

Regra 3. **Compartilhamento de elementos poliédricos I**: A existência de arestas, e, de modo particular, faces comuns a dois poliedros aniônicos em uma estrutura coordenada, diminui a estabilidade das estruturas iônicas.

Regra 4. **Compartilhamento de elementos poliédricos II**: Em um cristal contendo diferentes cátions, aqueles de alta valência e com número de coordenação pequeno tendem a *não compartilhar* elementos poliédricos entre si.

Regra 5. **O princípio da parcimônia**: O número de tipos essencialmente diferentes de constituintes em um cristal tende a ser pequeno.

Essas regras serão discutidas mais detalhadamente a seguir.

Regra 1. O princípio da coordenação

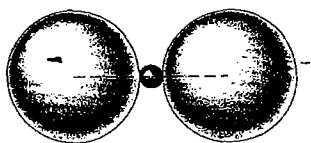
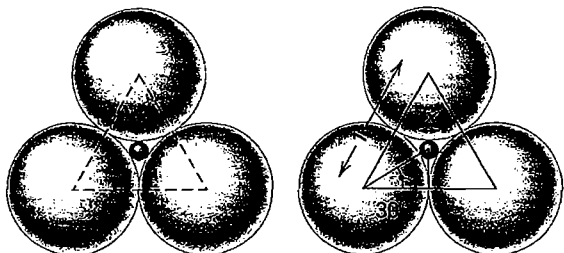
Esse princípio estabelece que os tamanhos relativos do cátion e do ânion determinam a maneira como eles se empacotam mutuamente, ou se coordenam. *Quando íons carregados com cargas opostas se unem para formar uma estrutura cristalina com ligação predominantemente iônica, cada íon tende a trazer para si tantos íons de sinal oposto quanto sua carga permite.* Diz-se então que o íon **coordena**, e que aqueles íons em contato são seus *vizinhos mais próximos*. Quando átomos se unem por ligações iônicas, assemelham-se a esferas, e a geometria da coordenação resultante é simples. Os íons coordenados sempre se agrupam ao redor do íon central, de tal modo que seus centros situam-se nos ápices de um poliedro (como num tetraedro, octaedro, etc.). Assim, em uma estrutura cristalina estável, cada cátion situa-se no centro aproximado de um **poliedro de coordenação** de ânions. O cátion se ajusta confortavelmente em uma "casa" de ânions. O número de ânions circundando o cátion no poliedro é o **número de coordenação (N.C.)** do cátion respectivamente ao ânion em questão. O maior número de coordenação existente é 12, sendo descrito geometricamente como um cuboctaedro. Outros tipos de poliedros regulares são os cubos, octaedros e tetraedros, além dos triângulos e linhas, que resultam respectivamente dos números de coordenação 8, 6, 4, 3 e 2.

O número de coordenação, bem como o arranjo geométrico resultante, é função dos tamanhos relativos do cátion e do ânion. O tamanho relativo dos íons geralmente é expresso como **relação dos raios (R.R.)**, = R_A:R_X, onde R_A é o raio do cátion e R_X é o raio do ânion (ver os raios iônicos na Tabela 3.8). A relação dos raios dita qual o número de ânions que podem ajustar-se confortavelmente em torno do cátion. Por exemplo, a relação dos raios do sódio e do cloro na halita, NaCl, é:

R_{Na^+} = 1,02 Å (em **N.C.** 6)
R_{Cl^-} = 1,81 Å (em **N.C.** 6)
R_{Na^+}:R_{Cl^-} = 1,02 / 1,81 = 0,56

A relação dos raios entre o cálcio e o flúor na fluorita, CAF_2, é:

$R_{Ca^{+2}}$ = 1,12 Å (em **N.C.** 8)
R_{F^-} = 1,31 Å (em **N.C.** 4)
$R_{Ca^{+2}}$:R_{F^-} = 1,12 / 1,31 = 0,86

O número mínimo de vizinhos mais próximos não tem limites estritos. Entretanto, o número máximo de íons coordenados é limitado pela condição de que o cátion deve manter contato com todos os ânions circunvizinhos. De acordo com esta regra, o cátion ligar-se-á com tantos ânions quanto possível, desde que o tamanho permita. Isso também faz com que a força das ligações seja igual. Para avaliar os limites dos números de coordenação e para determinar a forma dos poliedros de coordenação, começa-se com um cátion (considerado como sendo uma esfera) e aumentamos gradualmente seu raio relativamente ao raio dos ânions (de tamanho constante) circunvizinhos. Isso permite que possamos calcular os limites geométricos de certos tipos de coordenação, ilustrados na Fig. 4.3. (Essa mesma ilustração é apresentada como uma animação intitulada "Coordination of Ions" no módulo I do CD-ROM. Se o leitor assisti-la, o conceito será mais bem entendido.)

(*a*) Linear

(*b*) Triangular

$$\cos 30° = \frac{1/2}{1/2 + 1/2\,x}$$

$$1/2 + 1/2\,x = \frac{1/2}{\cos 30°} = \frac{1/2}{0{,}8660} = 0{,}5774$$

$$1/2\,x = 0{,}5774 - 0{,}50 = 0{,}0774$$

$$x = 0{,}155$$

(*d*) Octaédrica

$$(1+x)^2 = (1)^2 + (1)^2$$

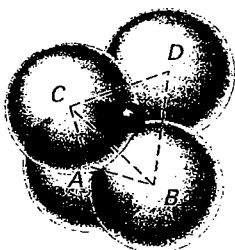
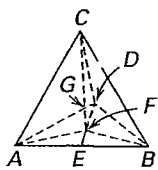
$$1 + x = \sqrt{2} = 1{,}414$$

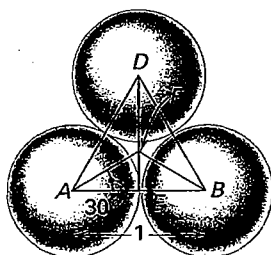
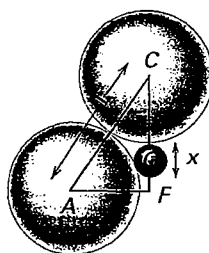
$$x = 0{,}414$$

(*e*) Cúbica

$$(1+x)^2 = (1)^2 + (\sqrt{2})^2$$

$$1 + x = \sqrt{1+2} = 1{,}732$$

$$x = 0{,}732$$

(*c*) Tetraédrica

G é a locação do centro do íon pequeno, no centro do tetraedro

No triângulo da base

$$\cos 30° = \frac{AE}{AF}$$

$$\therefore AF = \frac{AE}{\cos 30°} = \frac{1/2}{\cos 30°}$$

$$= 1/2 \cdot \frac{2}{\sqrt{3}} = \frac{1}{\sqrt{3}}$$

No triângulo vertical CAF

$$CF = \sqrt{AC^2 - AF^2} =$$

$$\sqrt{(1)^2 - \left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)^2} = \sqrt{1 - \frac{1}{3}}$$

$$\sqrt{\frac{2}{3}} = 0{,}81649$$

Também $CG = 3/4\ CF$, pois o centro do tetraedro *G* é $1/4\ CF$ a partir da base. Além disso, $CG = 1/2 + 1/2\,x$

$$\therefore 1/2 + 1/2\,x = 3/4 \cdot 0{,}81649 = 0{,}6124$$

$$\therefore 1/2\,x = 0{,}6124 - 0{,}5 = 0{,}1124$$

$$x = 0{,}225$$

Coordenação 2

O menor número de coordenação é 2, correspondente à **coordenação linear** (Figs. 4.3a, 4.4). O cátion somente mantém contato com dois ânions. Nesse caso, a razão entre os raios é menor que 0,155. A coordenação linear é muito rara em cristais com ligação iônica. Exemplos são o grupo uranila $(UO_2)^{+2}$, o grupo nitrito $(NO_2)^-$ e o cobre ligado ao oxigênio na cuprita, Cu_2O.

Coordenação 3

Com aumento no tamanho relativo do íon central, três ânions podem encaixar-se em torno do íon central e a **coordenação triangular**, ou coordenação 3, torna-se estável. O **N.C.** = 3 ocorre entre os limites de relação dos raios de 0,155 e 0,225 (Figs. 4.3b, 4.4). Os centros dos ânions formam um triângulo equilátero. A coordenação triangular é comum em minerais, como os que têm os grupos CO_3, NO_3 e BO_3.

Coordenação 4

Quando o valor de R_A:R_X é de 0,225, quatro ânions tocam-se mutuamente e também o cátion central. Isso resulta em mudança da coordenação triangular para a coordenação 4 (Figs. 4.3c, 4.4). Os centros dos ânions estão nos vértices de um tetraedro e, assim, a coordenação 4 é denominada **coordenação tetraédrica.**

Se o cátion for ainda mais expandido (em coordenação tetraédrica) o resultado é que os ânions continuam a tocar o cátion, mas não se tocam mutuamente. A coordenação tetraédrica é possível quando o valor da relação dos raios varia de 0,225 a 0,414 (Fig. 4.4). A coordenação 4 é comum nos minerais, sendo exemplos o grupo SiO_4 nos silicatos, e pelas estruturas da esfalerita, ZnS, e do diamante.

Coordenação 6

Quando R_A:R_X atinge 0,414, a coordenação 6 torna-se estável. Os centros dos íons coordenados situam-se nos vértices de um octaedro, e, assim, é denominada **coordenação octaédrica**. Lembre-se de que um octaedro tem oito faces porém somente seis ápices, portanto o **N.C.** é 6 (Figs. 4.3d, 4.4). Quatro ânions são dispostos em um quadrado que circunda o cátion central, e, além disso, há somente um ânion acima e um abaixo, totalizando seis ânions vizinhos. Quando o valor da relação dos raios é de 0,414, os seis ânions coordenados tocam-se mutuamente e tocam também o cátion central. O limite superior para a coordenação 6 vem a ser de R_A:R_X = 0,732 (Fig. 4.3d). Portanto, o **N.C.** = 6 ocorre quando a relação dos raios está situada entre 0,414 e 0,732. O Na e o Cl na halita, o Ca e o O na calcita e muitos cátions em silicatos são exemplos de coordenação 6.

Coordenação 8

Quando o valor da relação dos raios atinge 0,732, oito ânions tocam-se mutuamente, tocando também o cátion central, resultando na coordenação 8. Os íons coordenados situam-se nos oito vértices de um cubo (Figs. 4.3 e 4.4), e, por isso, a coordenação 8 é denominada de **coordenação cúbica**. Se o raio do cátion aumentar mais ainda, de forma que seu raio torne-se igual ao dos ânions, a relação dos raios atinge 1,0, que é a razão estável para a coordenação 12. Consequentemente, a coordenação cúbica ocorre de forma mais comum para uma relação dos raios entre 0,732 e 1,0.

Um exemplo de coordenação 8 (como um cubo distorcido) é encontrado no sítio cristalográfico *M2* dos piroxênios monoclínicos (ver Fig. 18.16). Esse sítio comumente abriga cátions grandes, tais como Ca^{+2} e Na^+.

Coordenação 12

Quando os ânions e cátions têm tamanhos semelhantes, a relação dos raios é de aproximadamente 1,0, e a coordenação 12 é estável. Cada cátion pode agora estar em contato com 12 ânions (ver Fig. 4.1). Duas sequências de empacotamento ocorrem, EHF e ECF (Figs. 4.2 e 4.5), com **N.C.** = 12 (conforme discutido anteriormente).

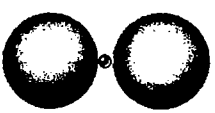
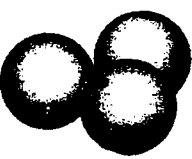
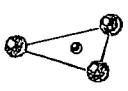
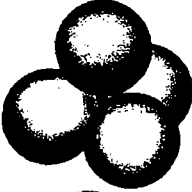
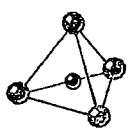
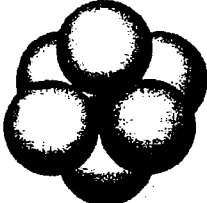
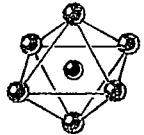
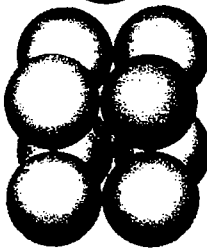
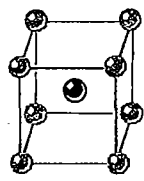
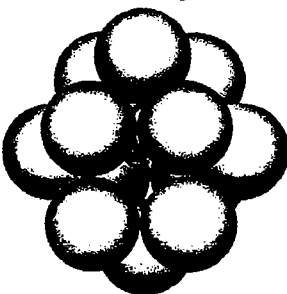
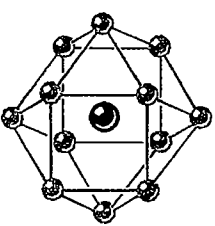
FIGURA 4.3 Ilustração da derivação geométrica das razões limitantes R_A (cátion):R_X (ânion) em função da coordenação (número). Note que o tamanho do cátion central aumenta gradualmente desde (a) até (e), enquanto o tamanho dos ânions circunvizinhos permanece constante. A letra *x* representa o diâmetro do cátion, que aumenta desde (a) até (e). (a) Coordenação *linear* (ou coordenação 2) de ânions em torno de um cátion. O raio do cátion pode ser diminuto, podendo variar até um tamanho máximo limitado por R_A:R_X = 0,155, que foi deduzido para a coordenação triangular. (b) Coordenação *triangular* (ou coordenação 3) de ânions em torno de um cátion. É demonstrado que o valor-limite para que haja mudança de coordenação linear para triangular é de R_A:R_X = 0,155. (c) Coordenação *tetraédrica* (ou coordenação 4) de ânions em torno de um cátion. É demonstrado que o valor-limite para a mudança de a coordenação triangular para a tetraédrica é R_A:R_X = 0,225. (d) Coordenação *octaédrica* (ou coordenação 6) de ânions em torno de um cátion. É demonstrado que o valor-limite para a mudança da coordenação tetraédrica para a octaédrica é de R_A:R_X = 0,414. (e) Coordenação *octaédrica* ou coordenação 8 de ânions em torno de um cátion. É demonstrado que o valor-limite para a mudança da coordenação cúbica para a octaédrica é de R_A:R_X = 0,732.

Relação dos raios mínimos $R_A : R_X$	*Número de coordenação* **N.C.**	*Geometria do empacotamento*
<0,155	2	Linear
0,155	3	Vértices de um triângulo equilátero (coordenação triangular)
0,225	4	Vértices de um tetraedro (coordenação tetraédrica)
0,414	6	Vértices de um octaedro (coordenação octaédrica)
0,732	8	Vértices de um cubo (coordenação cúbica)
1.0	12	Vértices de um cuboctaedro (empacotamento fechado)

FIGURA 4.4 Esquemas de empacotamento atômico.

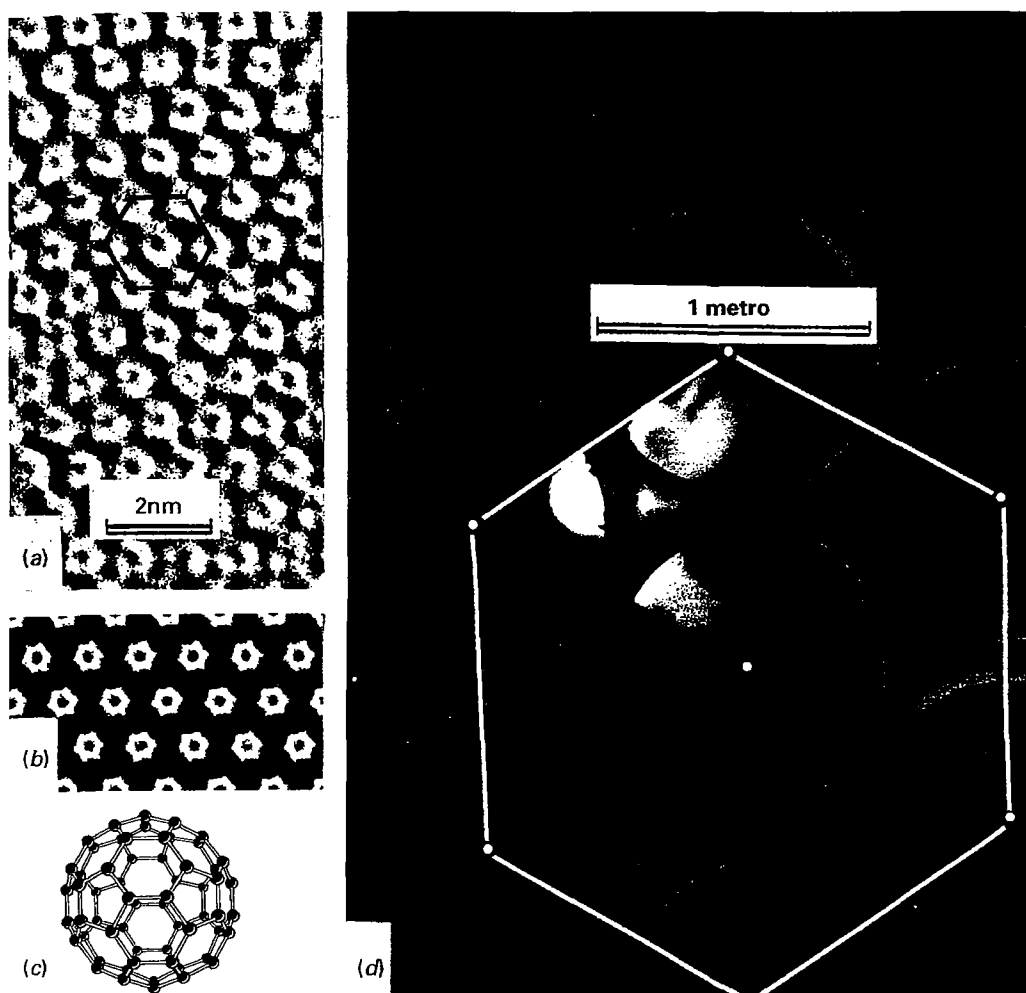



FIGURA 4.5 Exemplos de empacotamento fechado hexagonal (EFH). (a) O empacotamento fechado hexagonal de moléculas de C_{60} ("buckminsterfullereno") revelado por meio de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (METAR)*. Essas moléculas de carbono complexas são de origem sintética, não sendo encontradas na natureza. A escala está em nanômetros (nm): 1nm = 10Å. (Para discussão aprofundada, ver Curt, R.F. and R.E. Smalley. 1991. Fullerenes. *Scientific American* 265: 54-63.) (b) Uma imagem, calculada por computador, que replica a imagem da estrutura observada em (a). (Figuras (a) e (b) a partir de Wang, S. and P.R. Buseck. 1991. Packing of C_{60} molecules and related fullerenes in crystals: a direct view. *Chemical Physics Letters* 182:1-4.) (c) Ilustrações da estrutura do C_{60} ("buckminsterfullereno"), nomeado em homenagem ao engenheiro e filósofo norte-americano R. Buckminster Fuller, inventor do domo geodésico semelhante à estrutura do C_{60}. (d) Empacotamento fechado hexagonal em uma escala muito grande, vista cotidianamente quando canos de aço, concreto ou de plástico são empilhados.

Outras geometrias de coordenação

Conhecem-se outros números de coordenação, tais como as coordenações 5, 7, 9 e 10. Um exemplo de coordenação 5 é encontrado no mineral andaluzita, Al_2SiO_5. Tais números de coordenação são possíveis somente em estruturas complexas nas quais os ânions não estão empacotados de forma fechada, o que resulta em distorções dos poliedros regulares. Essas geometrias podem também estar relacionadas à presença de ligações com caráter substancialmente covalente, que produzem distorções direcionais.

As análises da estrutura por raios X revelam que os poliedros de coordenação são quase sempre distorcidos. Quanto menor o cátion de coordenação e quanto mais fortemente polarizante ele for, ou quanto maior e mais polarizável for o ânion, maior a distorção e maior será o desvio dos limites teóricos da relação dos raios. Da mesma forma, *se o mecanismo de ligação não for dominantemente iônico, as considerações quanto à relação dos raios poderão não ser adequadas para se determinar o número de coordenação.*

Coordenação de cátions comuns

As cargas iônicas, poliedros de coordenação e raios iônicos dos 11 elementos mais comuns da crosta da Terra são mos-

* N. de R.T.: Em inglês, HRTEM – *High Resolution Transmission Electron Microscopy*.

TABELA 4.1 Alguns íons (excluindo o hidrogênio) que ocorrem em minerais formadores de rochas, organizados em ordem decrescente segundo o raio iônico

Íon	Número de coordenação com oxigênio		Raio iônico em Å*
O^{-2}			1,36[3]
K^{+}	8–12		1,51[8]– 1,64[12]
Na^{+}	8–6	cúbica a	1,18[8]– 1,02[6]
Ca^{+2}	8–6	octaédrica	1,12[8]–1,00[6]
Mn^{+2}	6		0,83[6]
Fe^{+2}	6		0,78[6]
Mg^{+2}	6	octaédrica	0,72[6]
Fe^{+3}	6		0,65[6]
Ti^{+4}	6		0,61[6]
Al^{+3}	6		0,54[6]
Al^{+3}	4		0,39[4]
Si^{+4}	4	tetraédrica	0,26[4]
P^{+5}	4		0,17[4]
S^{+6}	4		0,12[4]
C^{+4}	3	triangular	–0,08[3]

*A primeira coluna lista os estados iônicos (valência) mais comuns dos elementos; a segunda coluna lista sua coordenação mais comum com o oxigênio; e a terceira coluna lista os tamanhos iônicos para coordenações específicas (o número entre colchetes é o N.C.). Uma lista completa das abundâncias de cada elemento é fornecida na Tabela 5.1.

trados na Tabela 4.1. Esses números e poliedros de coordenação são úteis para se entender as estruturas dos minerais, bem como os vários aspectos da variações composicionais em minerais (ver as referências no Capítulo 5).

Regra 2. O princípio da valência eletrostática

Essa regra é um expressão da força de ligação. A força de uma ligação eletrostática pode ser definida como a carga de valência de um íon (Z) dividida pelo seu número de coordenação (**N.C.**).

$$\text{Força de ligação (v.e.)} = Z\ /\ \mathbf{N.C.},$$

expressa em valor absoluto. O número resultante, chamado de **valência eletrostática (v.e.)** é uma medida da força de qualquer uma das ligações entre o íon de coordenação e seus vizinhos mais próximos. Por exemplo, no NaCl, o Cl^{-} é circundado por seis Na^{+} vizinhos, em coordenação octaédrica. Portanto, usando a fórmula acima, cada uma das ligações com o Na^{+} tem uma força (v.e.) de $\frac{1}{6}$. Isso significa que seis ligações entre um Na^{+} central e seis vizinhos Cl^{-} mais próximos, em coordenação seis, neutralizam a carga do Na^{+} central de forma completa e exata (Fig. 4.6*a*). O Cl^{-} também tem seis vizinhos (Na^{+}), de forma que a v.e. de cada uma das ligações com os vizinhos também é $\frac{1}{6}$. Assim, a carga do Cl^{-} ($^{-}1$) é neutralizada por seis ligações de $\frac{1}{6}$ ($6 \times \frac{1}{6} = 1$) entre o íon central a partir de seis íons Na^{+}. Nas Figuras 4.6*b* e *c* são fornecidos exemplos de valências em poliedros de coordenação adicionais. Animações desse conceito podem ser

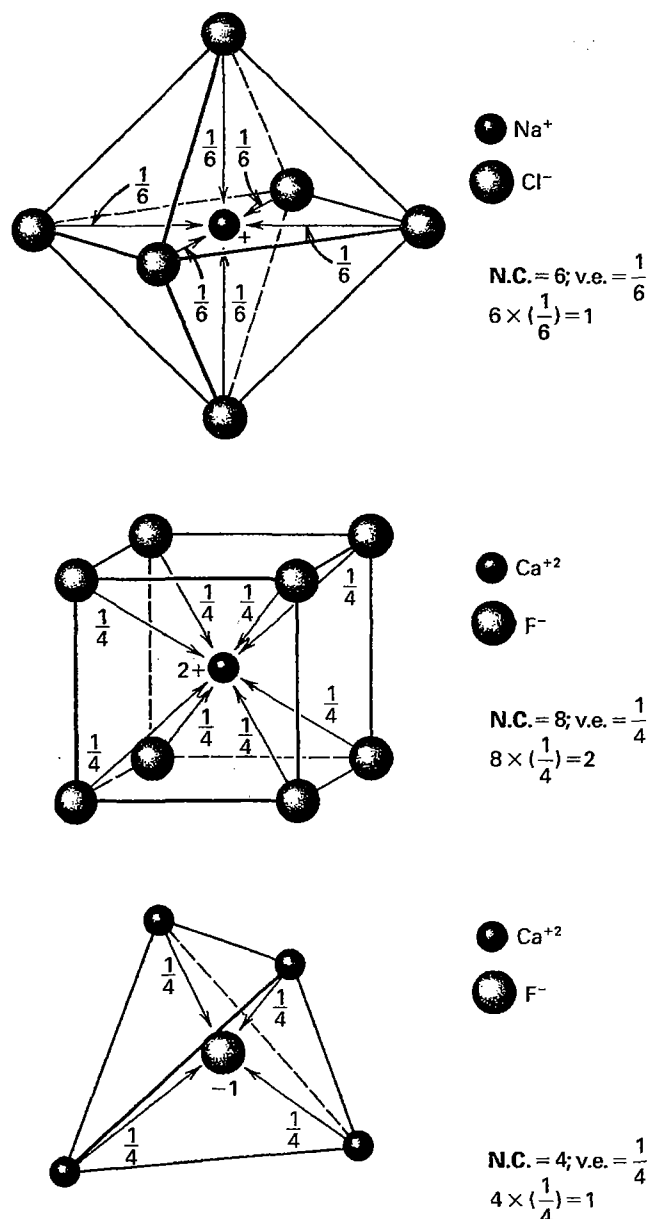



FIGURA 4.6 A neutralização de um íon central pelas ligações com os vizinhos mais próximos. Cada uma dessas ligações tem uma valência eletrostática (v.e.). A totalidade de todas as ligações com valências eletrostáticas específicas neutraliza o íon central. (a) Coordenação octaédrica na estrutura da halita (ver as Figs. 4.10a, 4.17b). (b) Coordenação cúbica do F^{-} em torno do Ca^{+2} na estrutura da fluorita (ver as Figs. 4.10b, 4.20). (c) Coordenação tetraédrica do Ca^{+2} em torno do F^{-} na estrutura da fluorita (ver as Figs. 4.10b, 4.20).

encontradas no módulo I do CD-ROM, na Seção "Pauling's Rules: Rule 2").

A regra da valência eletrostática é muito útil para avaliar a natureza das estruturas cristalinas. Em uma estrutura estável, a soma das valências eletrostáticas dos cátions em poliedros de coordenação satisfaz exatamente a carga do ânion que é compartilhado entre esses poliedros de co-

ordenação. Por exemplo, na estrutura da granada grossulária ($Ca_2Al_2Si_3O_{12}$), o Ca^{+2} está em coordenação cúbica (**N.C.** = 8) com o oxigênio, assim como o Al^{+3} está em coordenação octaédrica (**N.C.** = 6) e o Si^{+4} está em coordenação tetraédrica (**N.C.** = 4) com esse mesmo elemento. Suas ligações, portanto, têm valências eletrostáticas de $\frac{2}{8} = \frac{1}{4}$, $\frac{3}{6} = \frac{1}{2}$ e de $\frac{4}{4} = 1$, respectivamente. Para neutralizar a carga $^-2$ de um oxigênio compartilhado, aquele íon oxigênio deve pertencer a dois poliedros cúbicos de Ca^{+2}, a um octaedro de Al^{+3} e a um tetraedro de Si^{+4} ($2 \times \frac{1}{4} + \frac{1}{2} + 1 = 2$). Essa é a articulação dos poliedros de coordenação na granada grossulária.

Forças de ligação uniformes

Os cristais em que todas as ligações têm força igual são denominados **isodésmicos.** É o caso dos cristais com ligações iônicas compostos apenas por um cátion e um ânion (por exemplo, o NaCl). Isso também pode ser verdade para aqueles com múltiplos cátions e/ou ânions. Quando se calcula as valências eletrostáticas de minerais isodésmicos, podem ocorrer resultados inesperados. Por exemplo, minerais do grupo dos espinélios têm uma fórmula genérica do tipo AB_2O_4, onde A é um cátion divalente, tal como Mg^{+2} ou Fe^{+2}, e B é um cátion trivalente, tal como Al^{+3} ou Fe^{+3}. Esses compostos foram denominados aluminatos e ferratos, por analogia com compostos como os boratos e oxalatos. Essa nomenclatura sugere que agrupamentos de íons, ou radicais, estejam presentes na estrutura. Estudos revelaram que os íons A estão em coordenação 4, enquanto os íons B estão em coordenação 6 com o oxigênio. Assim, nos íons A, v.e. = $\frac{2}{4} = \frac{1}{2}$, e nos íons B, v.e = $\frac{3}{6} = \frac{1}{2}$. Todas as ligações têm a mesma força, e esses cristais são óxidos múltiplos isodésmicos.

Forças de ligação não uniformes

Quando cátions pequenos e com carga alta coordenam ânions maiores com carga também alta, o resultado é a formação de grupos compactos, fortemente ligados, denominados **radicais**. Se a força das ligações dentro de tais agrupamentos for calculada, o valor numérico da valência eletrostática será sempre maior do que metade da carga total do ânion. Isso significa que em tais grupos os ânions estão mais fortemente ligados ao cátion central coordenante do que a qualquer outro íon (por que mais da metade da carga foi satisfeita). Por exemplo, no grupo carbonato $(CO_3)^{-2}$, o C^{+4} está em coordenação 3 com o O^{-2}. A partir da fórmula da força de ligação já conhecida, temos que v.e. = $\frac{4}{3}$ = 1,33. Esse valor é maior do que a metade da carga do íon oxigênio (−2), deixando apenas 0,67 v.e. (2,0 v.e. − 1,33 v.e. = 0,67 v.e.) para a ligação com outros cátions. Portanto, existe um radical, o triângulo carbonato, que é a unidade básica do grupo dos carbonatos (Fig. 4.7*a*). O mineral sofre clivagem nas ligações mais fracas, deixando o radical intacto. Outro exemplo é o grupo dos sulfatos $(SO_4)^{-2}$, onde o O^{-2} está em coordenação 4 com o S^{+6}; assim, v.e = $\frac{6}{4}$ = 1,5. Como esse valor é também maior do que a metade da carga do íon oxigênio, o radical sulfato forma um grupo fortemente unido, e o oxigênio é mais fortemente ligado ao enxofre (v.e. de 1,5) do que a qualquer outro íon da estrutura (v.e de 0,5). Essa é a unidade tetraédrica (Fig. 4.7*b*), que é a unidade fundamental da estrutura dos sulfatos. Essas unidades com fortes ligações permanecem juntas durante a fusão ou dissolução do mineral. Em compostos simples, como a calcita, $CaCO_3$, todas as ligações do Ca com os grupos $(CO_3)^{-2}$ têm a mesma força, e a força das ligações C–O tem outra intensidade. Tais cristais são denominados **anisodésmicos** por conterem ligações com forças diferentes. Na calcita, as ligações C-O são fortes e as ligações entre Ca e os grupos $(CO_3)^{-2}$ são mais fracas. Na

FIGURA 4.7 Exemplos de agrupamentos aniônicos poliédricos em torno de um cátion central, no qual a valência eletrostática é maior do que a metade da carga do ânion. Portanto, a ligação do ânion com o cátion central é mais forte do que qualquer ligação com outro cátion da estrutura. Essas unidades de ligação discretas (ou íons complexos ou radicais) ocorrem em estruturas que são denominadas anisodésmicas.

barita, $BaSO_4$, as ligações S-O são fortes e as ligações entre o Ba e os grupos SO_4 são mais fracas.

Quando as forças das ligações entre o cátion central e seus íons coordenados forem exatamente iguais à metade da carga do ânion, usa-se o termo **mesodésmico**. Nesse caso, cada ânion pode estar ligado a alguma outra unidade da estrutura com ligações tão fortes quanto aquelas que o ligam ao cátion coordenante. A outra unidade pode ser um cátion idêntico, e o ânion compartilhado pelos dois cátions pode fazer parte dos poliedros de coordenação de ambos. Por exemplo, considere os agrupamentos de silício–oxigênio nos quais os oxigênios de todos os agrupamentos estão em coordenação tetraédrica em torno do Si^{+4} central. A v.e. das ligações entre O^{+2} e Si^{+4} é $\frac{4}{4} = 1$ v.e., o que equivale à metade da força de ligação disponível do íon oxigênio (2^-). Como consequência, um tetraedro de SiO_4 pode ligar-se a algum outro íon com a mesma força com a qual se liga ao íon Si^{+4} central. Se esse íon for outro Si^{+4}, dois tetraedros podem combinar-se, ligados por um oxigênio comum para formar um único grupo $(Si_2O_7)^{-6}$. Da mesma forma, os tetraedros de SiO_4 podem juntar-se, ou polimerizar-se, para formar cadeias, folhas ou redes, por meio do compartilhamento de íons oxigênio (Fig. 4.24). Os exemplos mais importantes de minerais mesodésmicos são os silicatos e as ligações de tetraedros encontradas nesse grupo.

Todos os cristais iônicos podem ser classificados, com base nas forças relativas de suas ligações, como estruturas isodésmicas, anisodésmicas ou mesodésmicas.

Regra 3. Compartilhamento de elementos poliédricos, parte 1

A existência de arestas, e particularmente de faces, comuns a dois poliedros aniônicos em uma estrutura coordenada diminui a estabilidade desta (Fig. 4.8). Isso é, em verdade, um lembrete de que os cátions gostam de estar, tanto quanto possível, afastados uns dos outros devido à repulsão que exercem entre si. Lembre que cada íon em uma estrutura cristalina produz algum efeito em todos os outros íons – ele é atraído se as cargas forem opostas, repelido se as cargas forem de mesmo sinal. Assim, os íons tendem a se agrupar em estruturas cristalinas de forma que os cátions fiquem tão longe uns dos outros quanto possível, porém com os ânions coordenados de modo a resultar em neutralidade elétrica. Dessa forma, quando os cátions compartilham ânions entre si, fazem-no de maneira a posicionar-se tão longe uns dos outros quanto possível. Consequentemente, os poliedros de coordenação formados em torno de cada um deles são conectados por meio de arestas e vértices dos poliedros, mas geralmente não por meio das faces (Fig. 4.8). Isso ocorre por que o compartilhamento de uma face colocaria íons de carga similar muito próximos uns dos outros.

Esse efeito é significativo em íons com número de valência alto (por exemplo, o C^{+4} em coordenação 3) e é especialmente significativo quando a relação dos raios aproxima-se do limite inferior de estabilidade do poliedro. Quando os poliedros e coordenação compartilham vértices, a distância entre os cátions é a maior possível, e quando os poliedros compartilham arestas, é um pouco menor. Quando os poliedros compartilham faces, os cátions são colocados próximos uns aos outros e assim a estabilidade da estrutura diminui.

Por exemplo (ver Fig. 4.8), se dois octaedros estão ligados por meio de um oxigênio compartilhado, a distância máxima que separa os centros dos cátions pode ser tomada como 1,0. Se eles compartilham arestas, essa distância diminui para 0,71. Se os octaedros compartilham faces, a distância entre os centros é reduzida para 0,58. Entretanto, esta é muito maior que a distância entre cátions centrais de tetraedros compartilhados, que é de 0,33. Animações desses conceitos podem ser encontradas no módulo I do CD-ROM, na Seção "Pauling's Rules: Rule 3".

Regra 4. Compartilhamento de elementos poliédricos, parte 2

Em um cristal que contenha diferentes cátions, aqueles com valência (carga) mais alta e número de coordenação pequeno tendem a *não* compartilhar elementos poliédricos entre si. Isso mantém a distância entre os cátions em um valor máximo, como na Regra 3 (representada na Fig. 4.8). Uma consideração adicional é decorrente da Regra 2. Cátions pequenos e fortemente carregados formam grupos aniônicos com número de coordenação baixo, nos quais mais da metade da carga é neutralizada no interior do grupo (por exemplo, os grupos $(CO_3)^{-2}$ e $(PO_4)^{-3}$). Portanto, os oxigênios só podem ligar-se a cátions de baixa valência em poliedros de coordenação que sejam maiores. Isso explica a ausência, na maioria dos silicatos, de ligações entre dois tetraedros de Al-O por meio de um oxigênio. A ligação Al^{+3}-O em coordenação tetraédrica tem um v.e. $= \frac{3}{4}$. Se houvesse uma ligação entre dois (AlO_4) tetraedros, esta receberia *somente* $2 \times \frac{3}{4} = 1,5$ v.e., e o O^{-2} não ficaria satisfeito.

Quando ocorre compartilhamento de arestas, as arestas compartilhadas se contraem (para reduzir a carga repulsiva entre os cátions) e os cátions são deslocados dos centros de seus poliedros para longe da aresta compartilhada (como também de faces compartilhadas). Animações desse conceito podem ser encontradas no módulo I do CD-ROM, na Seção "Pauling's Rules – Rule 4".

As regras 1 a 4 refletem a tendência que as estruturas cristalinas têm a maximizar as atrações cátion–cátion e minimizar as repulsões ânion–ânion e cátion–cátion.

Regra 5. O princípio da parcimônia

O número de tipos de constituintes essencialmente diferentes em um cristal tende a ser pequeno, pois existem poucos tipos diferentes de sítios catiônicos e aniônicos. Assim, em estruturas com composições químicas complexas, vários íons dife-

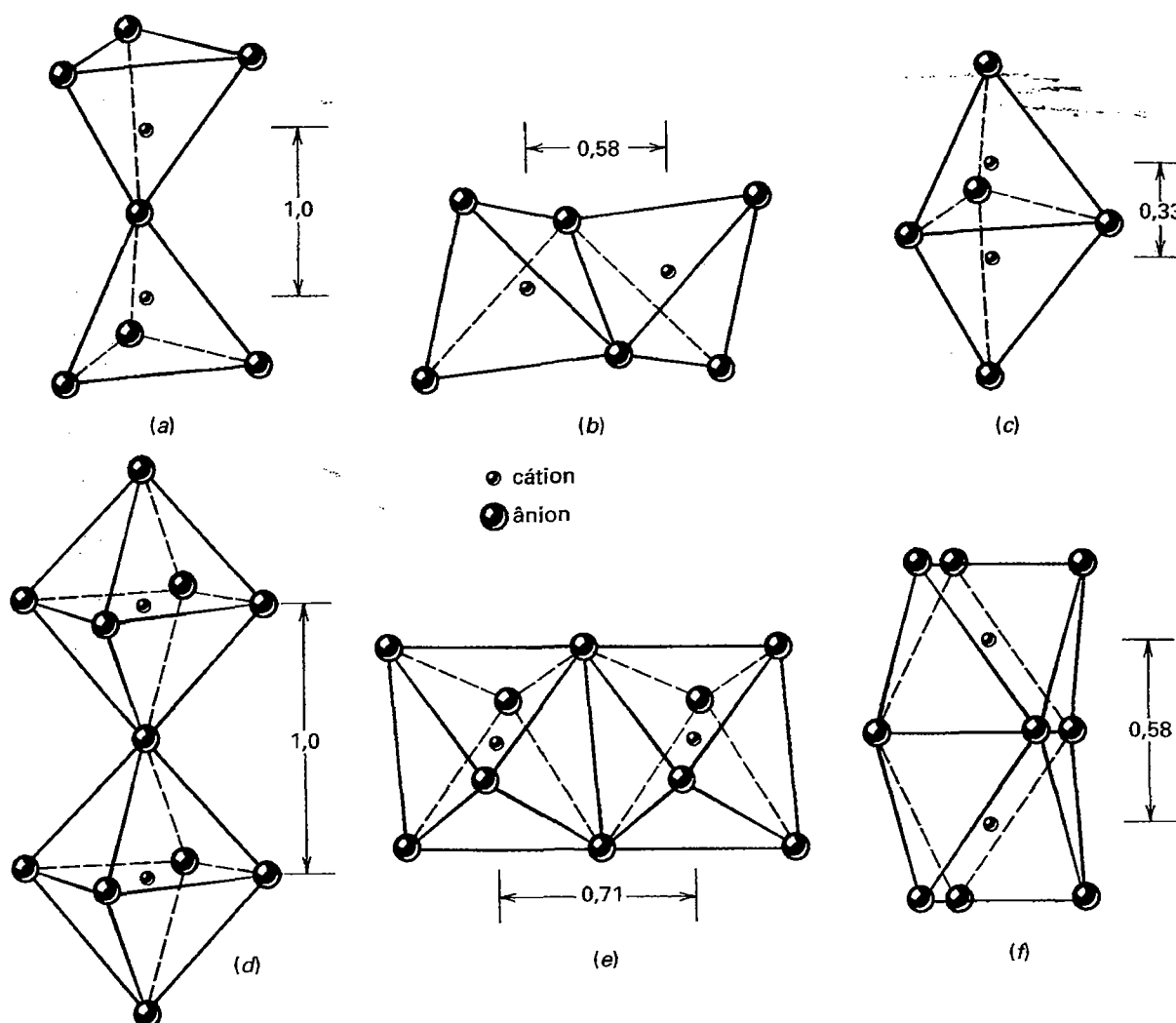



FIGURA 4.8 (a) Tetraedros compartilhando vértices, como ocorre comumente em estruturas cristalinas. Aqui, a distância cátion–cátion é tomada como 1,0. (b) Tetraedros compartilhando arestas, muito incomuns. A distância cátion–cátion é reduzida de 1,0 para 0,58. Nesse caso, ocorreria repulsão cátion–cátion, causando severa distorção nos poliedros. (c) Tetraedros compartilhando faces; isso nunca é encontrado quando ambos os tetraedros são ocupados por um cátion. *A distância cátion–cátion, que era de 1,0 em (a) e de 0,58 em (b), passa a ser de 0,33. (d) Octaedros compartilhando vértices*, comumente encontrados em estruturas cristalinas. A distância cátion–cátion é arbitrada como 1,0. (e) Octaedros compartilhando arestas são também comuns. A distância cátion–cátion é reduzida para 0,71 (mas os cátions ainda estão consideravelmente longe uns dos outros, em comparação com o caso dos tetraedros que compartilham arestas; ver b). (f) Octaedros compartilhando faces, arranjo que não é incomum em estruturas cristalinas. A distância cátion–cátion, que era de 1,0 (em d), e que passou a ser de 0,71 (em e) torna-se 0,58. O compartilhamento de faces nos octaedros é possível porque a distância cátion–cátion é maior nos octaedros do que nos tetraedros. Além disso, os cátions em coordenação octaédrica tendem a ter carga mais baixa (por exemplo, Mg^{+2}, Fe^{+2}) do que os cátions em coordenação tetraédrica (por exemplo, Si^{+4}, Al^{+3}). Portanto, a força de repulsão entre cátions dentro de octaedros é geralmente menor do que no caso de cátions no interior de tetraedros.

rentes podem ocupar a mesma posição estrutural (*sítio*). Esses íons são então considerados como um único "constituinte". Esse fenômeno leva ao que é denominado solução sólida, discutida no próximo capítulo.

Essa "regra" pode ser ilustrada para o caso da representação poliédrica da estrutura do anfibólio (Fig. 4.9; e também no módulo I do CD-ROM, na Seção "Pauling's Rules: Rule 5"). Os anfibólios têm um número limitado de sítios cristalográficos diferentes, mas grande variação nos constituintes químicos. A Figura 4.9 mostra a presença de sítios tetraédricos *T* (rotulados como *T1* e *T2*), sítios octaédricos *M* (*M1*, *M2* e *M3*, por causa de leves diferenças nos tamanhos

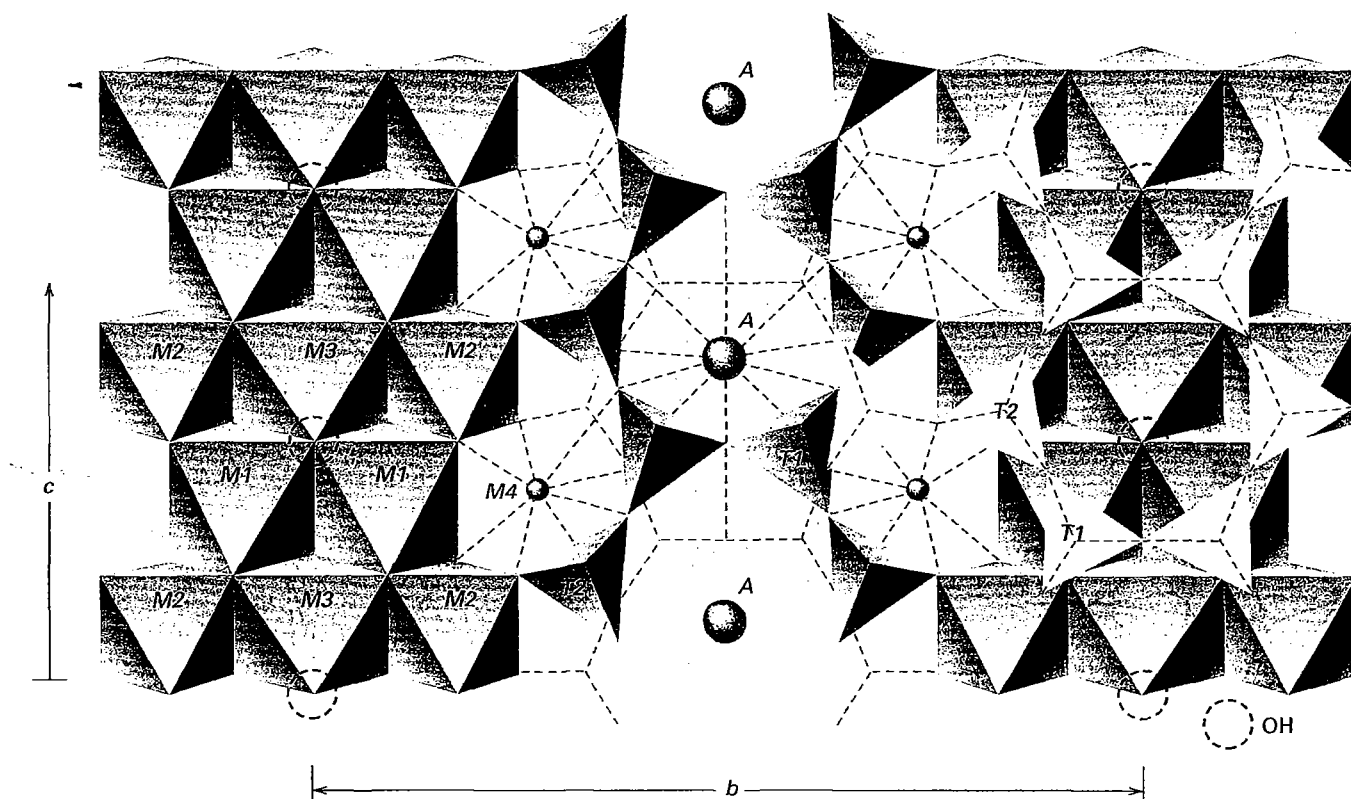



FIGURA 4.9 Representação poliédrica da estrutura do anfibólio monoclínico projetada perpendicularmente ao eixo *a*. Os sítios poliédricos são representados como segue: *T1* e *T2* = tetraédrico; *M1*, *M2* e *M3* = octaédrico regular; *M4* = cúbico distorcido; *A* está em coordenação irregular com 10 a 12 oxigênios e OH vizinhos; (OH) denota a localização específica do íon hidroxila na estrutura. (Conforme J.J. Papike et al., 1969. *Mineralogical Society of America, Special Paper*, 2: 120.)

e nas formas dos octaedros) e o sítio *M4* (com coordenação 8 irregular), um sítio *A* grande e com uma coordenação irregular, bem como a posição dos grupos $(OH)^-$. Os sítios tetraédricos acomodarão o Si^{+4} e o Al^{+3}. os sítios *M1*, *M2* e *M3* abrigam Mg^{+2}, Fe^{+2}, Mn^{+2}, Al^{+3}, Fe^{+3} e Ti^{+4}. Os sítios *M4* podem conter Mg^{+2}, Mn^{+2}, Fe^{+2}, Ca^{+2} e Na^{+2}. O sítio *A* pode ser ocupado por Na^{+2} ou K^+ e a posição $(OH)^-$ também pode conter Cl^- e F^-. Portanto, 13 diferente íons podem ser distribuídos entre os cinco sítios cristalográficos distintamente diferentes, quais sejam: tetraédrico, octaédrico regular, cúbico distorcido, o grande sítio *A* e a posição (OH). Uma abordagem interpretativa da distribuição de cátions na estrutura de um anfibólio pode ser vista no módulo 1 do CD-ROM, e pode ser vista clicando o botão "Solid Solution Mechanisms" e, em seguida, o botão "Substitutional Solid Solution in Amphiboles".

Controles adicionais das estruturas dos minerais

Os ânions podem ser vistos como se ocupassem os centros de poliedros de coordenação formados pelos cátions. No NaCl, cada íon cloreto tem seis vizinhos sódio e dizemos que está em coordenação 6 em relação ao sódio. Como o sódio e o cloro estão em coordenação 6, deve haver números iguais de ambos, em consonância com a fórmula, NaCl. Por outro lado, na estrutura da fluorita, cada íon flúor tem quatro íons de cálcio mais próximos e está em coordenação 4 em relação ao cálcio (**N.C.** = 4). Embora esses quatro íons cálcio não se toquem mutuamente, formam um poliedro de coordenação definido em torno do íon flúor central, de tal forma que os íons cálcio ficam nos ápices de um tetraedro regular (Fig. 4.10b) Como cada cálcio tem oito vizinhos flúor (**N.C.** = 8), ao passo que cada íon flúor tem somente quatro vizinhos cálcio, os íons flúor representam o dobro dos íons cálcio na estrutura, e, portanto, a fórmula é CaF_2. Na fluorita, só metade dos possíveis sítios de cálcio está preenchida. Isso leva a uma importante restrição nas estruturas dos cristais: *o número total de íons de todos os tipos em uma estrutura de cristal iônico estável deve ser tal que o cristal, como um todo, seja eletricamente neutro.* Ou seja, o número total de cargas positivas deve ser igual ao número total de cargas negativas. Na fluorita, portanto, o número de íons divalentes positivos de cálcio deve ser metade do número de íons flúor monovalentes.

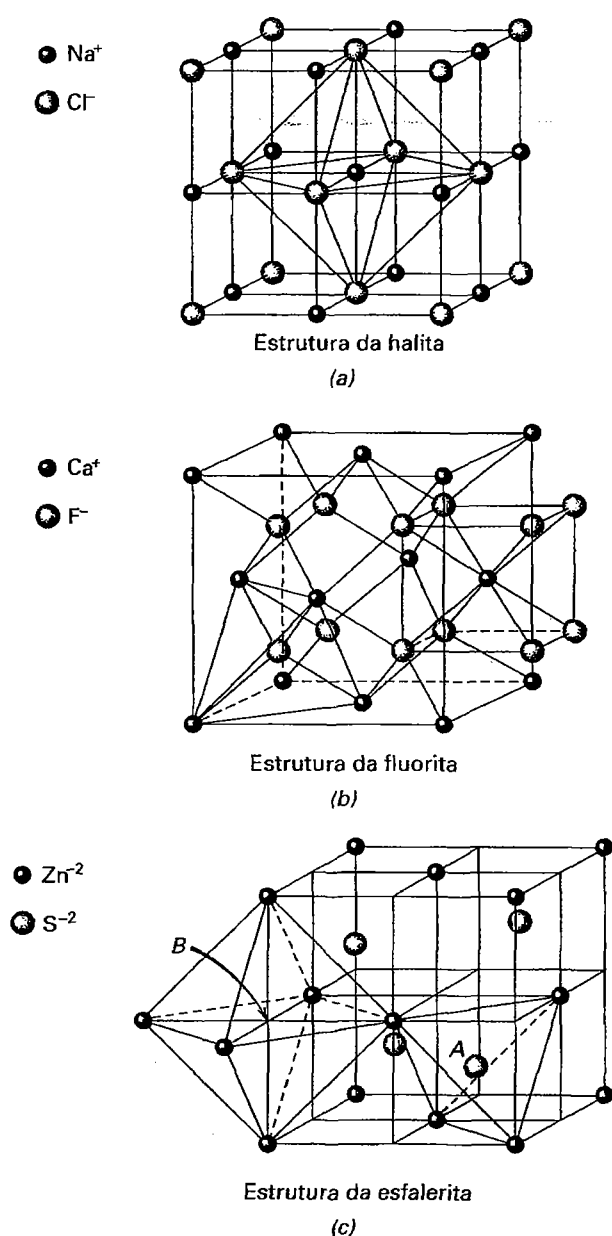



FIGURA 4.10 Visualização de poliedros de coordenação em várias estruturas minerais representadas por ilustrações em forma de "esferas e bastões". (a) Estrutura da halita, NaCl, onde os íons são posicionados segundo um arranjo cúbico (com simetria geral isométrica). Os íons Na^+ e os íons Cl^- estão em coordenação 6 (**N.C.** = 6) entre si. É representado um poliedro de coordenação (*um octaedro*) *em torno do íon* Na^+. (b) Estrutura da fluorita, CaF_2, com sua simetria isométrica. Cada um dos íons Ca^{+2} está em coordenação com oito íons F^- adjacentes (**N.C.** = 8). Esse arranjo tem a forma de um cubo. Entretanto, o íon F^- somente está em coordenação com quatro íons Ca^{+2} (**N.C.** = 4), originando uma forma de tetraedro. (c) Estrutura da esfalerita, ZnS, com simetria geral isométrica. Cada íon S^{-2} (na posição marcada como *A*) é circundado por quatro íons Zn^{+2}, em coordenação tetraédrica (**N.C.** = 4). A posição marcada como *B* está desocupada e tem vizinhanças octaédricas.

Isoestruturalismo

Embora possa parecer que a uraninita, UO_2, e a fluorita, CaF_2, pouco tinham em comum, suas estruturas são parecidas, ainda que os espaçamentos entre os átomos sejam diferentes. A análise da estrutura da uraninita revela que há quatro ânions U^{+4} em torno de cada oxigênio, e que oito íons O^{-2} se agrupam em torno de cada urânio. Na fluorita, quatro íons Ca^{+2} estão agrupados em torno de cada flúor e oito íons F^- estão empacotados ao redor de cada cálcio (Fig. 4.10b). Diz-se que essas duas substâncias são **isoestruturais** ou *isotípicas*, pois expressam o mesmo tipo de estrutura. Ocasionalmente, o termo *isomorfismo* é utilizado em vez de *isoestruturalismo*, o que não é recomendado.

Diz-se que os cristais em que os centros dos átomos constituintes ocupam posições geometricamente similares, independentemente do tamanho dos átomos ou das dimensões absolutas da estrutura, *pertencem ao mesmo tipo de estrutura*. Por exemplo, todos os cristais isométricos em que houver o mesmo número de cátions e de ânions em coordenação 6 pertencem ao tipo de estrutura do NaCl (halita). Alguns deles são: KCl, silvita; MgO, periclásio; PbS, galena; MnS, alabandita; AgCl, clorargirita; e TiN, osbornita.

Os minerais stishovita, SiO_2, e rutilo, TiO_2, são também isoestruturais. Nas estruturas de ambos, o cátion (Si^{+4} ou Ti^{+4}) é circundado por seis vizinhos oxigênios em coordenação octaédrica. Nas outras formas conhecidas de SiO_2 (incluindo o quartzo), bem como em todos os outros silicatos encontrados na crosta terrestre, o silício é circundado por quatro oxigênios vizinhos, em coordenação tetraédrica. A stishovita é uma forma polimórfica de quartzo de alta pressão, o que demonstra que números de coordenação mais altos comumente refletem origens em pressões mais altas (ver a discussão que acompanha a Fig. 5.4).

Os **grupos isoestruturais** são grupos de minerais relacionados uns aos outros por estrutura análoga, tendo geralmente um ânion comum, mas cátions diferentes. Esses grupos normalmente mostram ampla substituição iônica. Muitos grupos de minerais são isoestruturais. Talvez os melhores exemplos sejam os sulfatos do grupo da barita, os carbonatos do grupo da calcita e os carbonatos do grupo da aragonita. A estreita relação existente entre os membros de muitos grupos é ilustrada pelo grupo da aragonita, listado na Tabela 4.2.

Polimorfismo

Quando a relação dos raios está próxima a valores–limite, o cátion pode ocorrer em estruturas pertencentes a dois diferentes poliedros de coordenação. Em tais valores–limite, o cátion pode ajustar-se bem nos dois poliedros de coordenação. Por exemplo, no $CaCO_3$, Ca:O tem uma relação dos raios de 0,714, próximo ao valor-limite de 0,732 para a transformação da coordenação 6 para a coordenação 8. Consequentemente, o Ca pode ocorrer em dois tipos de estrutura. Na calcita,

TABELA 4.2 Carbonatos ortorrômbicos isoestruturais do grupo da aragonita*

Mineral	Composição química	Cátion	Tamanho (Å)	Dimensões da cela unitária (Å) *a*	*b*	*c*	Volume (Å^3)	Densidade relativa (*d*)	Ângulo de clivagem 110 ^ 1$\bar{1}$0
Aragonita	$CaCO_3$	Ca^{+2}	1,18	4,96	7,97	5,74	226,91	2,94	63°48′
Estroncianita	$SrCO_3$	Sr^{+2}	1,34	5,11	8,41	6,03	259,14	3,78	62°41′
Cerussita	$PbCO_3$	Pb^{+2}	1,35	5,19	8,44	6,15	269,39	6,58	62°46′
Witherita	$BaCO_3$	Ba^{+2}	1,47	5,31	8,90	6,43	303,87	4,31	62°12′

* Como os íons metálicos estão em coordenação com nove oxigênios, os raios iônicos (ver Tabela 3.8) fornecidos são para coordenação 9.

$CaCO_3$, o Ca está em coordenação 6 com o oxigênio, ao passo que, na aragonita, $CaCO_3$, o cálcio está em coordenação 9 com o oxigênio. *Quando dois minerais têm a mesma fórmula química mas diferentes estruturas,* são denominados **polimorfos** (a partir do grego *polús*, que significa muitos, e *morphe*, que significa forma). O rubídio, Rb, pode estar em coordenação 6 ou 8, e assim o cloreto de rubídio é polimorfo (isto é, pode ocorrer em dois diferentes arranjos estruturais). A mudança de coordenação 6 para 8 nos cloretos alcalinos, à medida que aumenta o raio do cátion, é mostrada na Figura 4.11. A relação dos raios dos íons Li^+, Na^+ e K^+ com o Cl^- varia de 0,414 a 0,732, e, portanto, eles formam coordenação 6 com o Cl^-. A relação dos raios do Cs^+ com o Cl^- situa-se entre 0,732 e 1,00 e, assim, o Cs^+ forma coordenação 8 com o Cl^-. A relação dos raios do Rb^+ com o Cl^- é próxima de 0,732 e, portanto, o Rb^+ pode formar coordenação 6 ou 8 com o Cl^-. O polimorfismo e a transformação de um polimorfo para outro são examinados de forma mais aprofundada no Capítulo 12. (Detalhes adicionais são fornecidos no módulo I do CD-ROM na Seção "Polymorphism".)

A representação de estruturas de cristais

Uma estrutura cristalina é determinada com o uso de muitas técnicas analíticas avançadas que ilustram, por exemplo, as posições de átomos (discutidas no Capítulo 14). Caracteristicamente, a interpretação precisa de uma estrutura cristalina requer informações adicionais, tais como a simetria externa (ver o Capítulo 6), a composição química (ver o Capítulo 5), além da densidade. Os dados resultantes da estrutura localizam todos os átomos (ou íons) na cela unitária, suas ligações e o modo como se coordenam. Esses dados são fornecidos em tabelas que contêm ângulos de ligação, locações iônicas, etc. (ver, por exemplo, o site da revista *American Mineralogist*).

É difícil de se fazer uma representação efetiva de uma imagem tridimensional em uma página bidimensional. Existem vários métodos, sendo que alguns dos mais utilizados são descritos aqui. Um método consiste em representar uma estrutura cristalina sob forma de poliedros de coordenação, como na estrutura do anfibólio (Fig. 4.9). A orientação e as ligações entre os poliedros de coordenação são mostradas, mas geralmente apenas para uma única camada da estrutura. Além disso, os poliedros de coordenação representam os ânions, mas os cátions são omitidos por simplificação. Uma representação poliédrica da estrutura da tridimita de alta temperatura, mostrando as ligações entre os tetraedros de SiO_4, é mostrada na Fig. 4.12. Para uma representação tridimensional e uma visualização mais fácil, estruturas cristalinas complexas podem ser construídas ou obtidas no comércio. Tais modelos reproduzem o arranjo

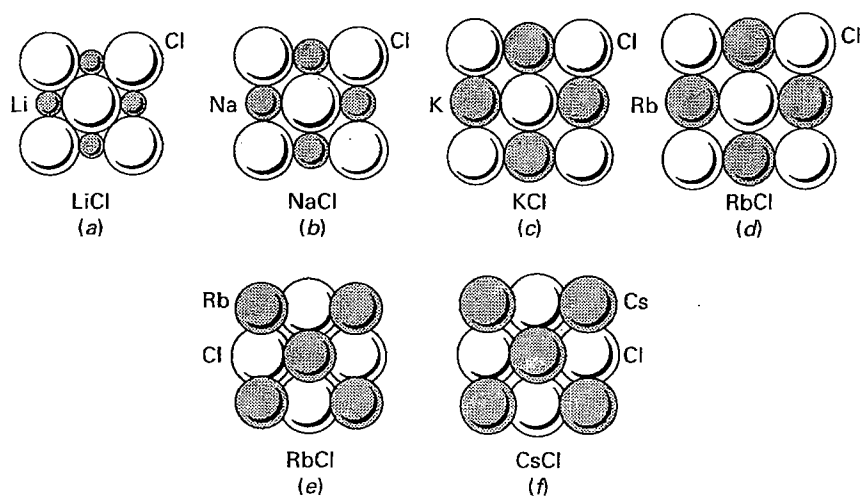



FIGURA 4.11 Mudança da coordenação 6 para a coordenação 8 nos cloretos alcalinos em função do aumento no tamanho do cátion. As figuras (a), (b) (c) e (d) têm estruturas do tipo cloreto de sódio, com coordenação 6; as figuras (e) e (f) têm estruturas do tipo cloreto de césio, com coordenação 8.

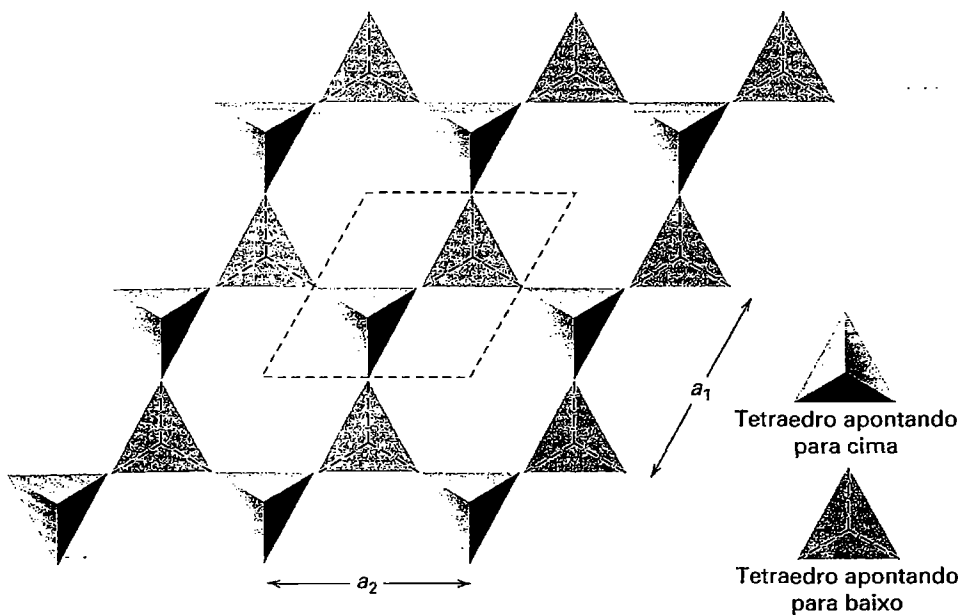



FIGURA 4.12 Uma única camada da estrutura da tridimita de alta temperatura* (um polimorfo de SiO_2), projetada no plano (0001). A cela unitária está representada. Comparar com a Fig. 4.15b.

atômico interno em uma escala de alta magnificação (por exemplo, em um modelo, 1 Å pode ser representado por 1 cm). Vários desses modelos estão ilustrados nas Figs. 4.13 e 4.14. Um **modelo de empacotamento fechado** é o mais realista para representar o preenchimento do espaço na escala atômica (Fig. 4.13a), embora seja difícil visualizar o seu interior. Um *modelo poliédrico* (Figs. 4.13b e 4.14a) representa os poliedros de coordenação em vez de locações atômicas específicas. Esses dois tipos de modelos produzem representações muito diferentes para um mesmo mineral (como exemplo, a Fig. 4.13 mostra duas representações da estrutura do NaCl). Um modelo poliédrico de uma estrutura complexa (Fig. 4.14a) é o mais útil para se visualizar a simetria geral e a repetição de unidades singulares da estrutura. Essa regularidade no arranjo dos poliedros, frequentemente idealizada, permite a identificação relativamente fácil dos elementos do grupo espacial na estrutura (discutida nos Capítulos 7 e 9).

Um **modelo de "esfera e bastão" aberto** (Fig. 4.14b) permite uma visão da coordenação no interior do modelo e retrata o ambiente com coordenação irregular dos íons em uma estrutura complexa. Nesse tipo de modelo, uma *esfera* representa o átomo (ou íon) e um *bastão* representa uma ligação. Nenhuma dessas feições é mostrada em escala.

Um método adicional para se representar estruturas tridimensionais em duas dimensões usa as **coordenadas fracionais**, x, y e z. Como exemplo, a Fig. 4.15a mostra a posição de um átomo no interior de uma cela unitária cujas arestas a, b e c podem ser descritas utilizando as distâncias a partir da origem (0,0,0) e cujos componentes sejam paralelos às arestas. Esses componentes são x', y' e z', onde $x = x'/a$, $y = y'/b$ e $z = z'/c$; x, y e z variam de 0 a 1. Se forem listadas as coordenadas fracionais de todos os átomos (e/ou íons) de uma cela unitária (a menor unidade da estrutura que, quando repetida regular e infinitamente em todas as direções, produz a estrutura inteira), definiremos a estrutura cristalina. A partir de tal listagem, uma projeção bidimensional pode ser

* N. de R.T.: Também denominada β-tridimita.

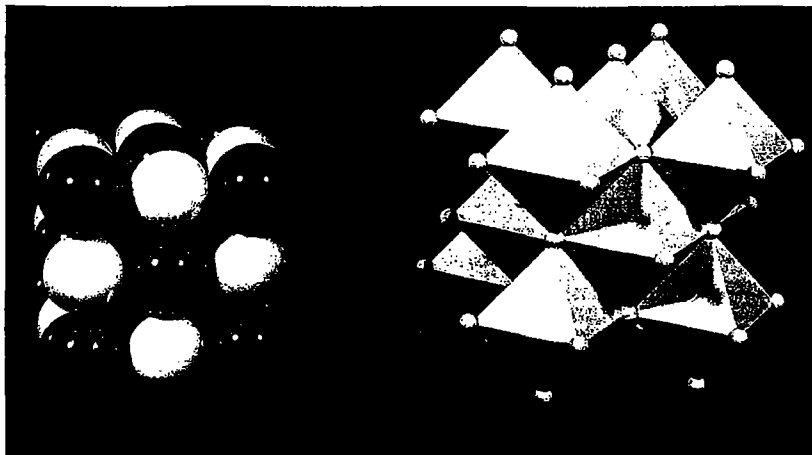



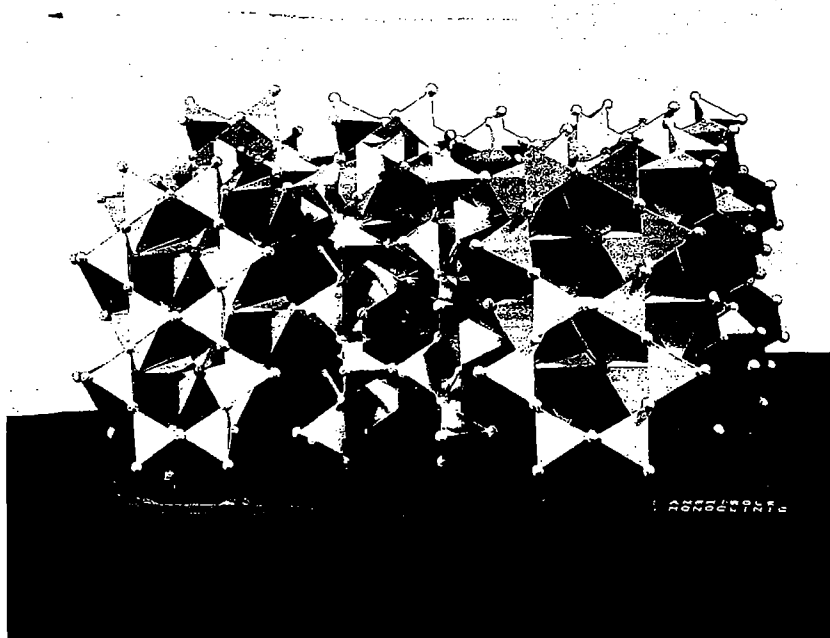
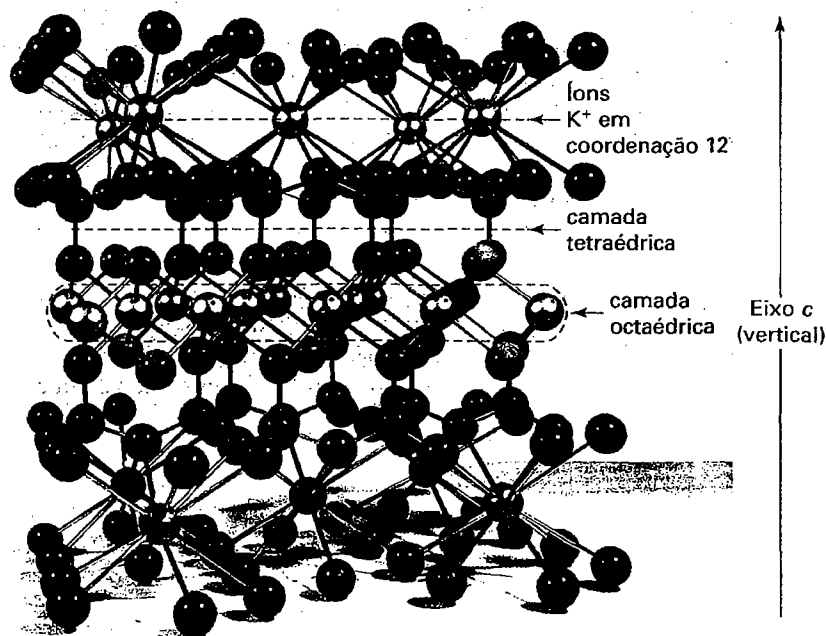
FIGURA 4.13 (a) Modelo de empacotamento fechado da estrutura do NaCl. Os íons Na^+ são claros, e os íons Cl^- são escuros. (b) representação poliédrica da coordenação octaédrica do Cl^- em torno do Na^+ (como também do Na^+ em torno do Cl^-) no NaCl.

(a)

(b)

FIGURA 4.14 (a) Modelo de estrutura poliédrica representando um anfibólio monoclínico. As ligações tetraédricas do SiO_2 (cadeias de Si_4O_{11} paralelas ao eixo *c*) e coordenação octaédrica de cátions entre as cadeias. Os octaedros escuros representam posições *M4* na estrutura. (b) Modelo expandido de "esfera e bastão" da estrutura da biotita, $K(Mg, Fe)_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$. As camadas de topo e da base representam íons K^+ em coordenação 12 com oxigênio. A camada central representa íons Mg^{+2} e Fe^{+2} em coordenação 6 com O^{-2} e $(OH)^-$.

construída. Geralmente, tais projeções são feitas sobre uma das faces da cela ou em planos perpendiculares a uma direção específica no cristal (por exemplo, os eixos cristalográficos). As alturas fracionárias dos átomos acima do plano de projeção são anotadas ao lado deles. Os valores de 0 a 1 correspondentes a posições nas faces de base e de topo da cela unitária são comumente omitidos. As coordenadas (0,0,0) correspondem à origem da cela unitária.

Como exemplo, uma projeção da β-tridimita, SiO_2, em um plano horizontal, é mostrada na Fig. 4.15b. São mostradas duas celas unitárias (linhas tracejadas). As coordenadas x e y dos íons oxigênio e silício da estrutura são representadas em suas posições no plano a_1–a_2. As coordenadas z dos íons são representadas por frações que indicam sua posição acima do plano de projeção (a página). Em vez de usar coordenadas fracionárias, as projeções verticais da estrutura podem tam-

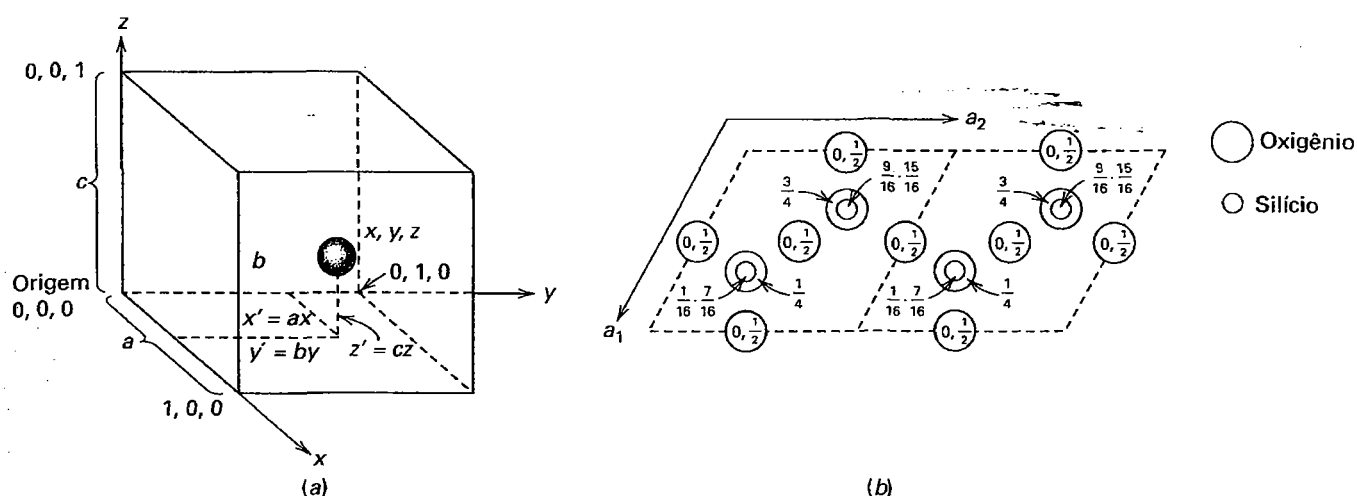
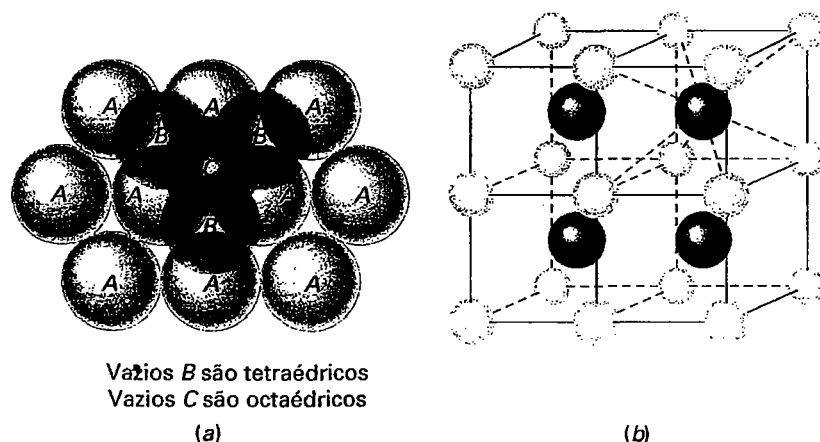



FIGURA 4.15 (a) Coordenadas de cela fracionárias (*x, y, z*) de um átomo em uma cela unitária, conforme representação. (b) Arranjo atômico da β-tridimita, polimorfo de SiO_2, projetado em (0001). Os oxigênios ocorrem na base da cela (0), a um quarto ($\frac{1}{4}$), na metade ($\frac{1}{2}$) e a três quartos ($\frac{3}{4}$) da maior extensão dela. Nessa projeção, as posições de alguns oxigênios se superpõem, como mostram as coordenadas *z* 0, $\frac{1}{2}$. As posições do silício, acima e abaixo de posições de oxigênio, ocorrem a $\frac{1}{16}$, $\frac{7}{16}$, $\frac{9}{16}$ e $\frac{15}{16}$ do eixo *z*. (Note que os vetores ao longo de *a*, *b* e *c* são frequentemente denominados de *x, y, z*.)

bém ser representadas por posições atômicas acompanhadas por números que variam de 0 a 100. Um átomo na base da cela unitária é indicado por 0, um na face de topo por 100, e alturas intermediárias são atribuídas proporcionalmente. Um átomo marcado como 75, por exemplo, está posicionado a três quartos da distância até o topo da cela unitária, pela representação baseada em coordenadas fracionais.

Exemplos selecionados de tipos de estruturas

Para visualizar as estruturas de cristais inorgânicos, é interessante considerar os ânions maiores como um arranjo de empacotamento fechado com os cátions menores alojados nas posições intersticiais. Como demonstrado previamente, camadas de esferas com empacotamento fechado podem ser empilhadas em uma sequência com empacotamento fechado hexagonal (EFH: *ABAB*...) ou em uma sequência com empacotamento cúbico fechado (ECF: *ABCABC*) (ver a Fig. 4.1). Os interstícios que se formam em tais sequências de empacotamento fechado têm coordenação tetraédrica e octaédrica (Fig. 4.16). Esses sítios tetraédricos e octaédricos podem ser totalmente ocupados por cátions ou não, como será visto em vários exemplos de estruturas apresentadas a seguir. Nas estruturas em que os cátions são maiores, excedendo as dimensões capazes de serem alojadas em uma coordenação octaédrica (valores de R_A:R_X entre 0,73 e 1,0; ver Fig. 4.4), eles comu-

FIGURAS 4.16 (a) Empacotamento fechado hexagonal (EFH) com interstícios (ou vazios, marcados como *B*) tetraédricos e hexagonais (marcados como *C*). (b) Um empacotamento cúbico simples (ECS) resulta quando R_A:R_X está entre 0,73 e 1,0. O cátion relativamente grande é circundado por oito vizinhos próximos, em coordenação cúbica. Esse padrão de coordenação é mostrado em quatro unidades cúbicas.

mente formam **empacotamento cúbico simples (ECS)**, com os cátions no centro de um cubo e os ânions nos oito vértices (Fig. 4.16b). Isso equivale a um número de coordenação 8.

Os tipos de estruturas resumidos adiante são os seguintes: do NaCl, halita; CsCl, cloreto de césio; ZnS, esfalerita; CaF_2, fluorita; TiO_2, rutilo; $CaTiO_3$, perovskita; $MgAl_2O_4$, espinélio, além dos silicatos. Os cátions geralmente recebem as notações *A* e *B*, e os ânions, em geral, recebem a notação *X*, com os subscritos apropriados. Os nomes dos tipos de estruturas são baseados em nomes de minerais específicos (por exemplo, halita), mas o termo ***tipo de estrutura da halita*** compreende qualquer mineral que tenha essa mesma estrutura (ou seja, é isoestrutural). (Vários desses tipos de estrutura são encontrados no módulo I do CD-ROM, na Seção "Illustrations of Crystal Structures".)

A estrutura do NaCl

Esse tipo de estrutura é adotado por um grande número de compostos *AX* (1 cátion: 1 ânion) nos limites adequados da relação dos raios. Nesse tipo de estrutura, os ânions estão em empacotamento cúbico fechado, com os cátions preenchendo todos os sítios octaédricos. Valores de relação dos raios entre 0,73 e 0,41 favorecem coordenação octaédrica (ver Fig. 4.4). Os cátions e ânions nessa estrutura ocorrem em octaedros que compartilham as arestas (Fig. 4.17), sendo cada uma das 12 arestas de um octaedro compartilhadas com outro octaedro vizinho.

Exemplos desse tipo de estrutura são:

Haletos:	LiF, LiCl, LiBr, LiI, NaF, NaCl (halita), NaBr, NaI, KF, KCl (silvita), KBr, KI, RbF, RbCl, RbBr, RbI
Óxidos:	MgO (periclásio), CaO, SrO, BaO, NiO
Sulfetos:	MgS, CaS, MnS, PbS (galena)

Veja na página 92 a representação da cela unitária da halita e do seu conteúdo atômico (iônico). A estrutura da pirita, FeS_2, pode ser considerada uma modificação da estrutura do NaCl (ver a Fig. 15.8), na qual o Fe^{+2} está na posição do Na e o S_2 (em pares), ligado por covalência, está na posição do Cl. (A estrutura da halita pode ser vista no módulo I do CD-ROM, na Seção "Illustrations of Crystal Structures: Halite".)

A estrutura do CsCl

A estrutura do cloreto de césio é adotada por compostos *AX* quando a relação dos raios é maior que 0,73 (ver a Fig. 4.4). Portanto, os ânions (*X*) estão em ECS, e os cátions preenchem os grandes interstícios entre eles. A estrutura genérica (Fig. 4.18) consiste em cubos centrados que compartilham faces com seis outros cubos vizinhos. Essa característica faz com que essa estrutura seja uma escolha não atraente para os íons com cargas altas (ver a Regra de Pauling 3). Exemplos de compostos *AX* que exibem essa estrutura são:

CsCl, CsBr, CsI, $(NH_4)Cl$, $(NH_4)Br$

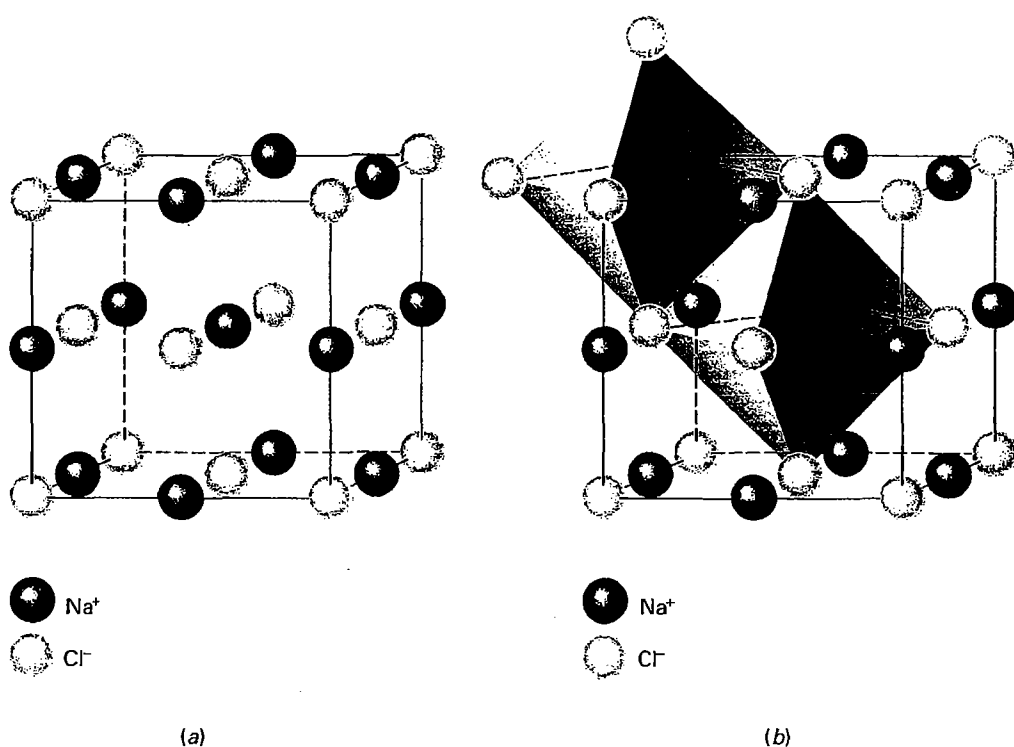



FIGURA 4.17 (a) A estrutura do NaCl, halita. O Na^+ e o Cl^- são íons arranjados em uma estrutura cúbica de face centrada. (b) A mesma estrutura mostra o octaedro compartilhando arestas em relação ao Na^+. Um octaedro com compartilhamento de arestas similar poderia ser desenhado também para o Cl^-.

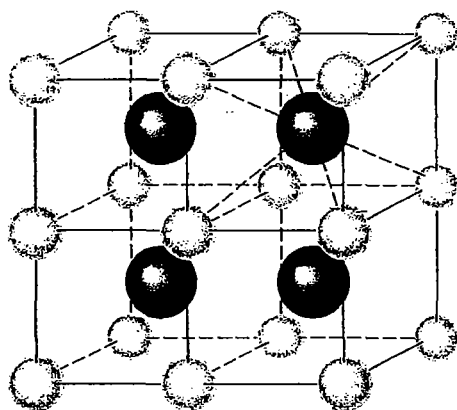



FIGURA 4.18 A estrutura do CsCl. Cada cátion é circundado por oito vizinhos, da mesma forma que cada um dos ânions.

A estrutura da esfalerita (ZnS)

Uma relação dos raios de 0,32 (calculada a partir do raio do Zn^{+2} = 0,60Å em coordenação 4 e do S^{-2} = 1,84Å em coordenação 4; ver a Tabela 3.8) permite predizer que o Zn^{+2} está em coordenação tetraédrica com o S^{-2} vizinho (Fig. 4.19a). A estrutura da esfalerita pode ser considerada como uma modificação da estrutura do diamante, C, (Figura 4.19b) na qual metade dos átomos de carbono desta estrutura são substituídos por Zn e a outra metade por S. Em comparação com a estrutura da esfalerita, o diamante pode ser visto como se tivesse átomos de C nas posições dos cátions do composto *AX*, como também átomos de C nas posições dos ânions. Modificações da estrutura da esfalerita, tais como a calcopirita, $CuFeS_2$, e a tetraedrita, $Cu_{12}Sb_4S_{13}$, são representadas na Fig. 15.5. O SiC (carbeto de silício ou carborundo) é também isoestrutural com a esfalerita.

A estrutura do CaF_2

A estrutura da fluorita pode ser adotada pelos compostos AX_2 nos quais a relação dos raios seja maior que 0,73 (ver a Fig. 4.4). Nessa estrutura, os íons Ca^{+2} estão dispostos nos vértices e centros das faces de uma cela unitária cúbica, e os íons F^- estão nos centros dos oito pequenos cubos em que a cela pode ser dividida mentalmente (Fig. 4.20). Cada Ca^{+2} é circundado por oito F^- em coordenação cúbica, e cada F^- *é circundado por quatro* Ca^{+2} *nos vértices de um* tetraedro. A estrutura da fluorita pode ser derivada da estrutura do CsCl se substituirmos o Cl^- pelo F^- e *todos os* Cs^+ pelo Ca^{+2}. Isso deixa interstícios cúbicos vagos alternados e dá origem à clivagem octaédrica na fluorita e nos minerais que são isoestruturais a ela. A coordenação cúbica do F^- em torno de um Ca^{+2} central ocorre porque a relação dos raios do $R_{Ca}{}^{+2}$: $R_F{}^-$ é de aproximadamente 0,75. Esses poliedros de coordenação cúbica somente compartilham arestas; da mesma forma, os poliedros de coordenação tetraédrica compartilham somente arestas. Esse arranjo permite que haja o máximo de separação entre os cátions Ca^{+2} (Fig. 4.20). Como o cátion *A* tem o dobro da carga do ânion *X*, o número de ânions na estrutura deve ser o dobro do número de cátions, para que exista neutralidade eletrostática. Assim a fórmula genérica resultante é AX_2. Esse tipo de estrutura é adotado por um grande número de haletos e óxidos AX_2:

Haletos:	CaF_2 (fluorita), SrF_2, BaF_2, CuF_2, CdF_2, $SrCl_2$, $BaCl_2$
Óxidos:	ZrO_2, HfO_2, CeO_2, UO_2 (uraninita)

(Esse tipo de estrutura pode ser encontrado no módulo I do CD-ROM, na Seção "Illustrations of Crystal Structures: Fluorite".)

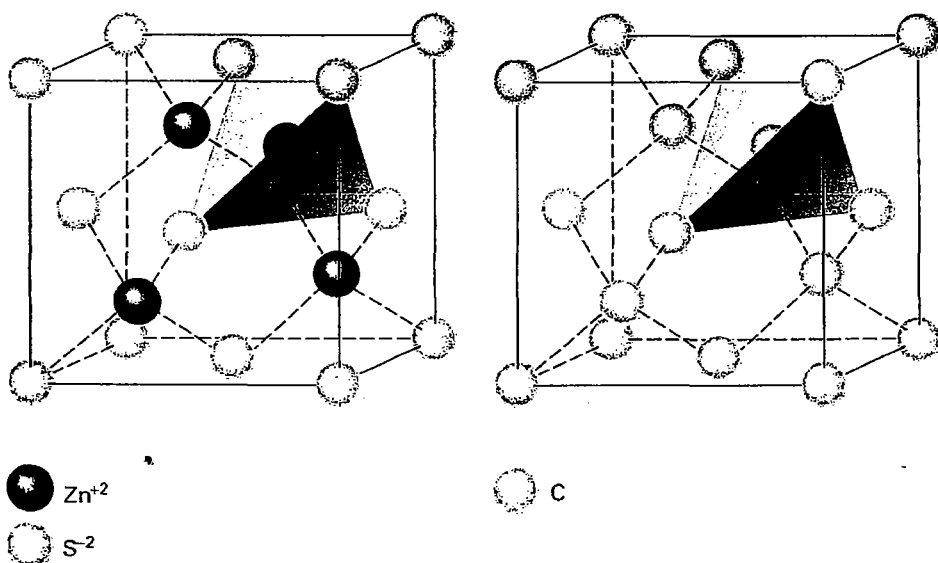



FIGURA 4.19 (a) A estrutura da esfalerita, ZnS. Tanto os íons Zn^{+2} quanto S^{-2} estão em um arranjo cúbico de face centrada. O Zn^{+2} está em coordenação tetraédrica com quatro S^{-2} vizinhos (ver também a Fig. 4.10*c*). (b) A estrutura do diamante, C. A coordenação do C por quatro carbonos, vizinhos mais próximos, é tetraédrica. (Ver também a Fig. 3.18.)

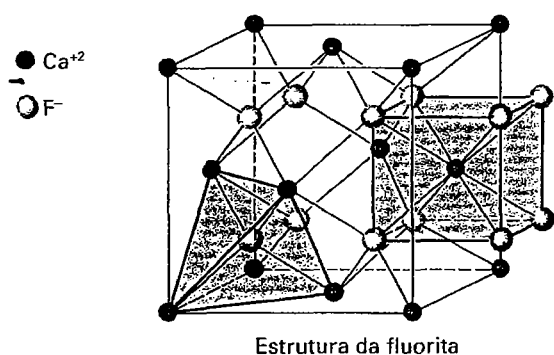



FIGURA 4.20 A estrutura da fluorita, CaF_2. Os íons de Ca^+ estão estruturados em um arranjo cúbico de face centrada. Os íons de F^- estão em um empacotamento cúbico simples (ECS) com o Ca^{+2} ocupando os centros dos interstícios cúbicos vagos alternados.

A estrutura do rutilo (TiO_2)

A estrutura do rutilo é baseada em EFH, com o titânio preenchendo a metade das posições octaédricas intersticiais. Os compostos AX_2 que exibem relação dos raios entre 0,73 e 0,41 (ver a Fig. 4.4) adotam a estrutura do rutilo, na qual o cátion A está em coordenação octaédrica (N.C. = 6) com o ânion X. Os ânions oxigênio são coordenados por três cátions em um arranjo triangular (N.C. = 3). A estrutura consiste em octaedros que são interligados ao longo de arestas horizontais. Esse padrão de ligação forma cordões de octaedros paralelos ao eixo c, e essas bandas são interligadas entre si por compartilhamento dos vértices com octaedros vizinhos. Essa estrutura origina a clivagem prismática do rutilo, que é paralela a c. Um grande número de compostos inorgânicos adota a estrutura do rutilo. Como exemplos, temos:

MgF_2, NiF_2, CoF_2, FeF_2, MnF_2, ZnF_2,
TiO_2 (rutilo), MnO_2 (pirolusita), SnO_2, WO_2, PbO_2,
SiO_2 (stishovita)

A estrutura da perovskita (ABO_3)

Esse tipo de estrutura é baseado no ECF do oxigênio, com um quarto dos oxigênios substituídos por um grande cátion A. Essa posição do grande cátion está em coordenação 12 com os oxigênios circundantes. Os cátions B ocorrem em octaedros que compartilham somente ápices (Fig. 4.22). A valência dos íons A e B não é especificada; entretanto, a valência total de ambos ($A + B$) deve ser igual a 6 (para balancear o O^{-2} na fórmula ABO_3). O tipo de estrutura da perovskita é adotado por muitos compostos. Esses exemplos

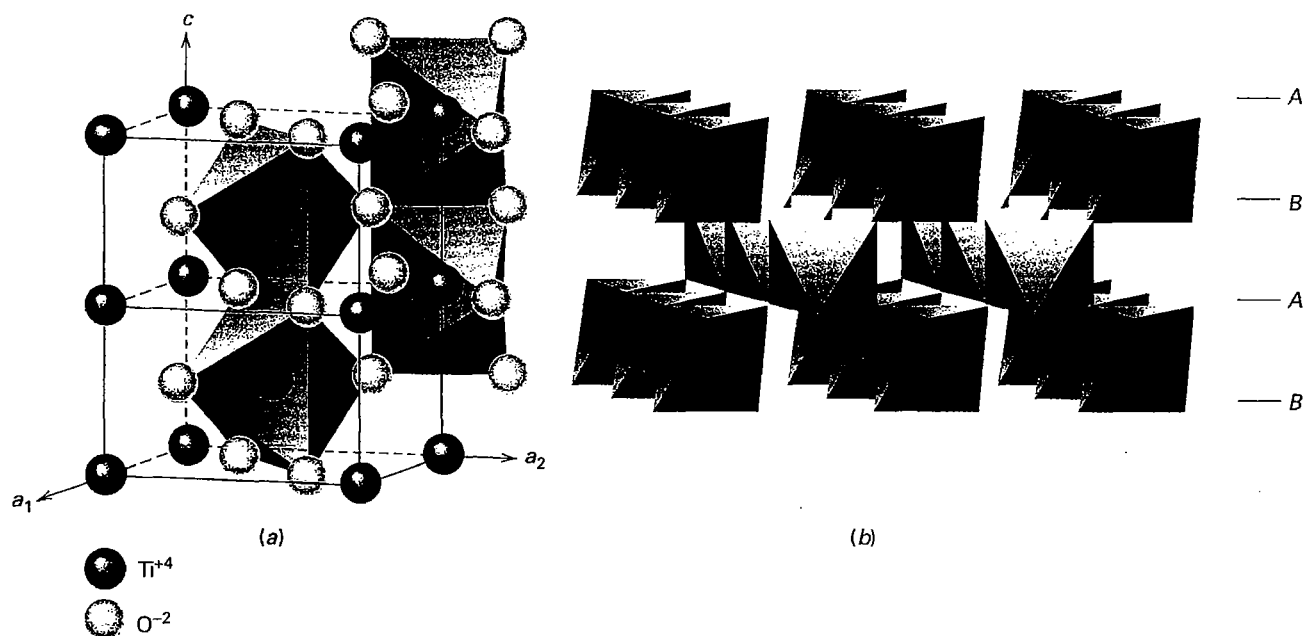



FIGURA 4.21 Duas vistas da estrutura do rutilo, TiO_2. (a) Orientação-padrão de duas celas unitárias de rutilo empilhadas na direção c. Os octaedros compartilham duas arestas horizontais com octaedros adjacentes, formando bandas paralelas ao eixo c vertical. (b) O arranjo de bandas de octaedros com arestas compartilhadas (paralelas a c) perpendicular à página. Pode-se ver claramente as cadeias de octaedros com arestas compartilhadas, paralelas a c, interligadas por meio de octaedros que compartilham vértices. O empacotamento EFH é representado por *ABAB*...(De Waychunas, G.A.1991. Crystal chemistry of oxides and hydroxides, in *Oxide Minerals. Reviews in Mineralogy* 25: 11-68.)

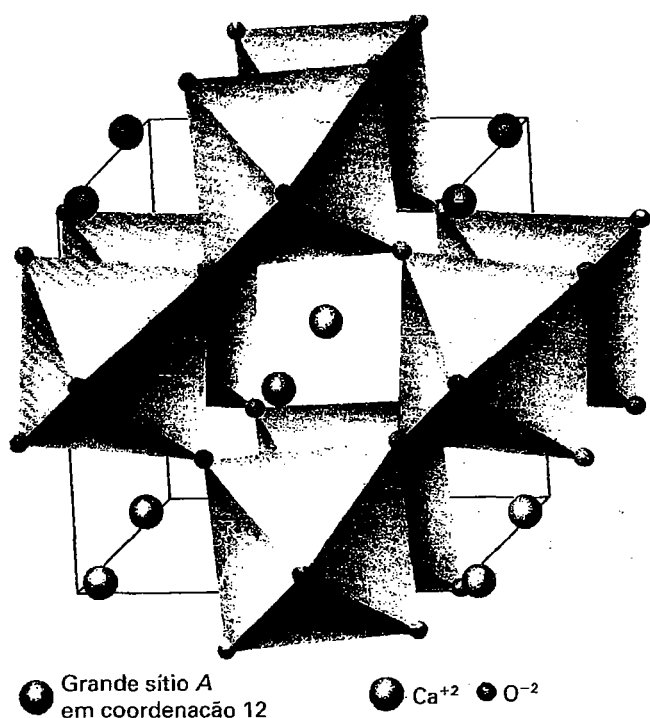



FIGURA 4.22 A estrutura da perovskita, $CaTiO_3$, em uma projeção em perspectiva perpendicular ao eixo *c*. Camadas de octaedros compartilhando ânions (contendo Ti^{+4}) são orientadas perpendicularmente ao eixo *c*. O Ca^{+2} está em coordenação 12. (Modificado de Smyth, J.R., and D.L. Bish, 1988. *Crystal Structures and cation sites of the rock-forming minerals*. Allen and Unwin, Boston.)

são organizados em colunas, de acordo com as cargas dos átomos nos sítios A e B:

$A^{+1}B^{+5}$	$A^{+2}B^{+4}$	$A^{+3}B^{+3}$
$NaNbO_3$	$CaTiO_3$	$LaCrO_3$
$KNbO_3$	$SrTiO_3$	$YAlO_3$
$KTaO_3$	$BaZrO_3$	$LaAlO_3$
	$BaTiO_3$	

O tipo de estrutura da perovskita tem um interesse especial, já que é bastante comum sob condições de pressões muito altas, como no manto inferior da Terra (ver a Fig. 5.4).

A estrutura do espinélio (AB_2O_4)

O tipo de estrutura do espinélio consiste em um arranjo ECF de oxigênios no qual um oitavo dos interstícios tetraédricos (A) e metade dos interstícios octaédricos (B) são ocupados por cátions. Todos os espinélios contêm dois cátions diferentes, ou pelo menos um mesmo cátion com duas diferentes valências, na razão de 2:1. Os espinélios são classificados como *normais* ou *invertidos*, dependendo de onde o cátion mais abundante está "alojado". Se estiver no sítio octaédrico, o espinélio será classificado como *normal*. Se estiver igualmente distribuído entre os sítios octaédricos e tetraédricos, será *invertido*.

As camadas de oxigênios em ECF são empilhadas paralelamente aos planos octaédricos, o que resulta em camadas alternadas de sítios octaédricos e tetraédricos (Fig. 4.23). Os octaedros ocupados são unidos pelas arestas para formar filas e planos na estrutura, e os tetraedros fornecem ligações transversais entre as camadas de octaedros (Fig. 4.23a). Uma vista em plano de uma camada de oxigênio paralela ao plano {111} (ver o Capítulo 6 para a notação) e sua coordenação com os cátions é mostrada na Fig. 4.23b. Na fórmula geral do espinélio (AB_2O_4) o sítio tetrédrico A, que é me-

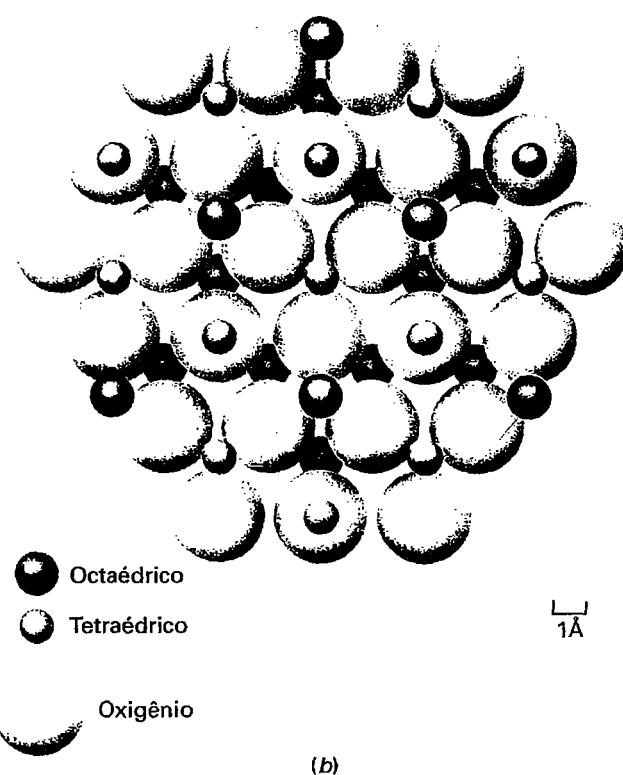
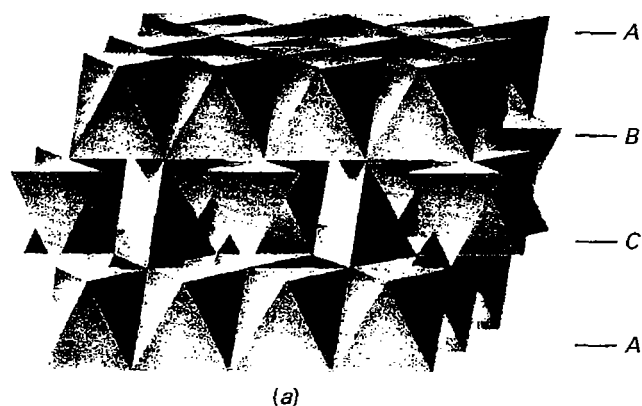



FIGURA 4.23 A estrutura do espinélio (AB_2O_4). (a) Camadas alternadas paralelas a {111} de poliedros octaédricos e octaédricos-tetraédricos, mantendo um empacotamento cúbico mais fechado aproximado. (b) Uma camada de oxigênio com empacotamento fechado na estrutura do espinélio, projetada no plano {111}. As esferas grandes são oxigênios, e as camadas de cátions de cada lado da camada de oxigênio também são mostradas. (a e b redesenhados conforme Waychunas, G.A.1991. Crystal chemistry of oxides and hydroxides, in *Oxide Minerals. Reviews in Mineralogy* 25: 11-68.)

nor, é comumente ocupado por Mg^{+2}, Fe^{+2}, Mn^{+2} ou Zn^{+2}, e o sítio octaédrico *B*, que é maior, por Al^{+3}, Cr^{+3} ou Fe^{+3}. Os poliedros de coordenação em torno dos vários cátions do espinélio não correspondem às previsões feitas com base nos tamanhos iônicos dos cátions. Como Mg^{+2} é maior que Al^{+3}, seria de esperar que Mg ocorresse no sítio octaédrico *B* e que Al ocorresse no sítio tetraédrico *A*. Entretanto, na estrutura normal do espinélio (por exemplo, $MgAl_2O_4$), os conceitos genéricos da relação dos raios *não se aplicam*; o cátion maior fica no poliedro menor, e vice-versa. Ao levarmos em consideração não só os aspectos geométricos dos íons, como também as energias de estabilização do campo cristalino, fica claro por que os cátions maiores ocupam sítios tetraédricos.

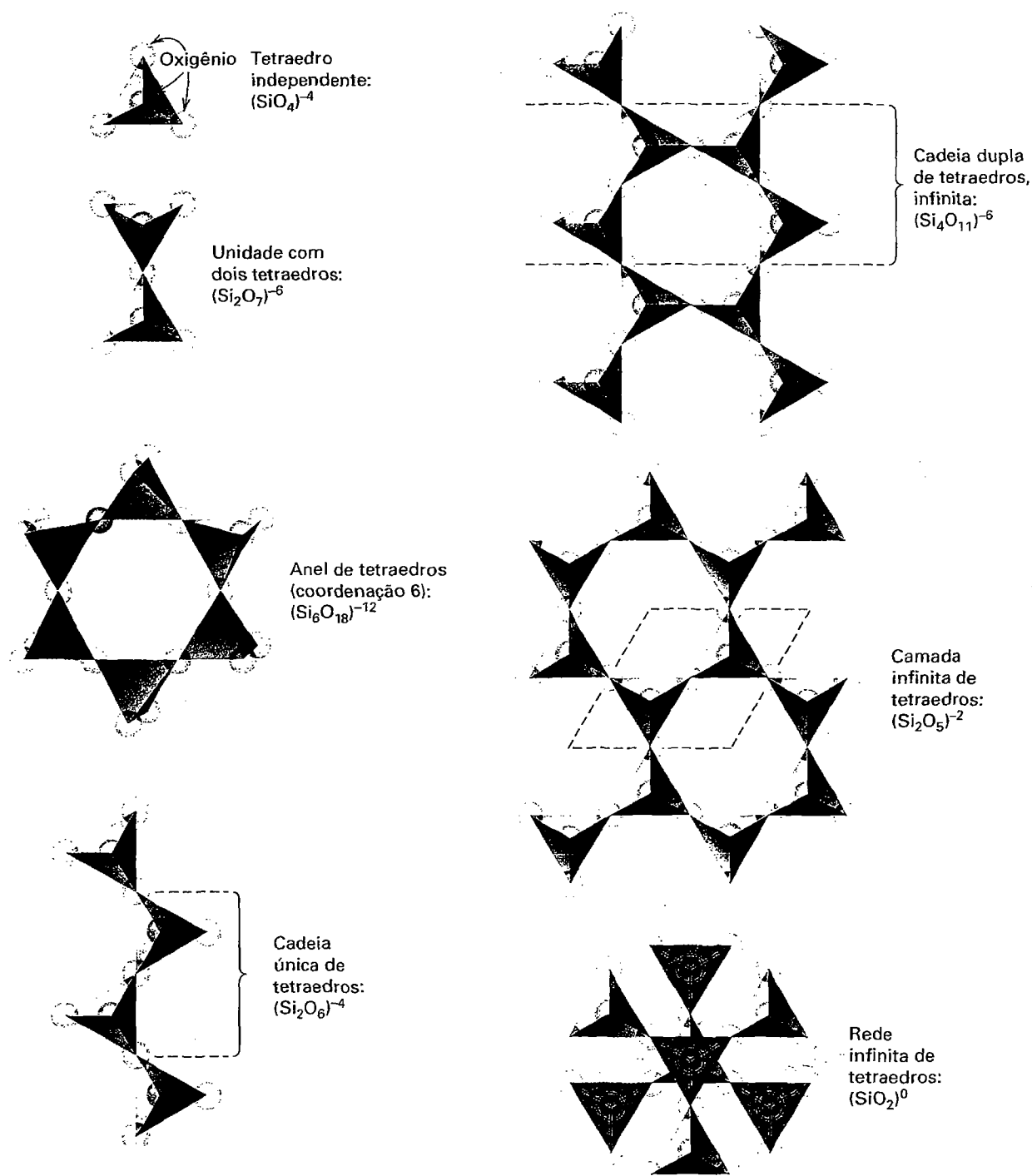



FIGURA 4.24 Exemplos de alguns arranjos de tetraedros de (SiO_4) em silicatos. O oxigênio que liga dois tetraedros é conhecido como o oxigênio "ponte".

A estrutura do espinélio tem um esquema de coordenação similar àquele dos silicatos da série das olivinas, Mg_2SiO_4 a Fe_2SiO_4. Essa série composicional pode ser representada por $X_2^{+2}Y^{+4}O_4$. Embora isso não-seja o mesmo que $A^{+2}B_2^{+3}O_4$, como no espinélio, em ambos os casos a carga catiônica* genérica é idêntica. A comparação da estrutura da Mg-olivina com a de um possível espinélio de Mg –Fe mostra que a estrutura do espinélio é cerca de 12% mais densa do que a da olivina de mesma composição. Isso leva á conclusão de que a forma de espinélio Mg_2SiO_4 deve ser abundante no manto, como resultado das pressões confinantes muito altas (ver Capítulo 5, Fig. 5.4). Alguns exemplos de composição do espinélio são:

Espinélio	$MgAl_2^{+3}O_4$
Hercinita	$FeAl_2^{+3}O_4$
Gahnita	$ZnAl_2^{+3}O_4$
Cromita	$Fe^{+2}Cr_2^{+3}O_4$
Magnesiocromita	$MgCr_2^{+3}O_4$

Para uma discussão mais aprofundada sobre o espinélio, veja as páginas 399-400.

As estruturas dos silicatos

Os silicatos, compostos formados por abundante oxigênio e silício, são os componentes minerais majoritários da crosta terrestre. O oxigênio nestas estruturas está fortemente empacotado com os cátions em diferentes poliedros de coordenação (ver a Tabela 4.1). Em *todos* os silicatos crustais, o silício está em coordenação tetraédrica com o oxigênio. Somente no polimorfo de alta pressão de SiO_2, a stishovita, o Si é encontrado em coordenação octaédrica com o oxigênio. As diferentes formas com que o grupo tetraédrico $(SiO_4)^{-4}$ pode se ligar a outros grupos $(SiO_4)^{-4}$, por meio de compartilhamento de um, dois, três ou quatro oxigênios do tetraedro, são fundamentais para a classificação dos silicatos. Uma visão geral desses esquemas de ligações entre tetraedros (ou polimerização) é fornecida na Fig.4.24. A razão fundamental da capacidade que o tetraedro de $(SiO_4)^{-4}$ tem de se ligar a outros tetraedros de $(SiO_4)^{-4}$ de maneiras tão diferentes é o fato de que a v.e da força de ligação entre Si^{+4} e oxigênio é = 1. Esse valor é exatamente a metade da força de ligação do íon oxigênio ($^{-}2$). Consequentemente, o tetraedro de SiO_4 pode ligar-se por meio de um oxigênio "ponte" a outro tetraedro de SiO_4. As estruturas dos silicatos são discutidas individualmente no Capítulo 18. Uma representação da estrutura do quartzo pode ser encontrada no módulo I do CD-ROM, na Seção "Illustration of Crystal Structures: Quartz". Além da classificação dos silicatos usada neste texto, há outras classificações propostas por Liebau (1985) e Zoltai (1960) (ver referências a seguir).

Referências e leituras adicionais

Bloss, F.D. 1994. *Cristallography and crystal chemistry: An introduction.* Reimpressão do texto de 1971 da Mineralogical Society of America, Washington, D.C.

Bragg, W.L. and G.F. Claringbull. 1965. *Crystal structures of minerals.* Cornell University Press, Ithaca, Nova Iorque.

Evans, R.C. 1966. An introduction to crystal chemistry. Segunda Edição. Cambridge University Press, Cambridge, Inglaterra.

Griffen, D.T. 1992. *Silicate crystal chemistry.* Oxford University Press, New York.

Klein, C. 2008. *Minerals and rocks: Exercises in crystal and mineral chemistry, crystallography, x-ray powder diffraction, mineral and rock identification, and ore mineralogy.* Terceira edição revisada. Wiley, New York.

Liebau, F. 1985. *Structural chemistry of silicates, structure, bonding, and classification.* Springer-Verlag, New York.

Silberberg, M.S. 2000. *Chemistry, the molecular nature of matter and change.* 2nd ed. MCGraw Hill, New York.

Smyth, J.R and D.L. Bish. 1988. *Crystal structures and cation sites of the rock-forming minerals.* Allen & Unwin, Boston.

Wells, A.G. 1991. *Structural inorganic chemistry.* 5th ed. Clarendon Press, Oxford, Inglaterra.

Zoltai, T. 1960. Classification of silicates and other minerals, with tetrahedral structures. *American Mineralogist* 45: 960-73.

* N. de R.T.: Catiônico, de cátion, é sinônimo de catiôntico, de cationte.

CAPÍTULO

5 Composição Química dos Minerais

Representação das composições dos minerais em um diagrama ternário (três componentes). As várias centenas de pontos representam as análises químicas dos membros da série dos feldspatos formados em altas temperaturas. Eles são representados em termos dos três compostos químicos: K_2O (ou $KAlSi_3O_8$, ortoclásio), Na_2O (ou $NaAlSi_3O_8$, albita) e CaO (ou $CaAl_2Si_2O_8$, anortita). A área sombreada representa a extensão da substituição atômica (dos três componentes entre si, também chamada de "solução sólida") nos feldspatos de alta temperatura.

Como introdução à química dos minerais, este capítulo se inicia com uma revisão da composição química da Terra. Os elementos químicos que estão globalmente presentes são os mesmos que constituem os minerais mais comuns. A variabilidade composicional desses minerais é explorada e são apresentadas as técnicas gráficas para a apresentação das composições minerais.

Existem correntemente 116 elementos químicos conhecidos (ver a tabela periódica nas páginas finais do livro), incluindo seis gases nobres e 28 elementos que não são encontrados naturalmente (ou que não têm isótopos estáveis). Surpreendentemente, os minerais mais comuns da Terra são compostos por apenas cerca de 15 elementos químicos. Neste capítulo, são exploradas as razões pelas quais a maioria dos minerais contém somente um pequeno número de elementos conhecidos e como os elementos menos abundantes são incorporados nas estruturas cristalinas.

Composição da Terra

Estudos geofísicos da densidade e da massa da Terra indicam que a Terra está dividida em **crosta, manto** e **núcleo**. Essa divisão e a distância aos seus limites é apresentada na Fig. 5.1. A crosta tem espessura média de aproximadamente 36 km nos continentes, mas varia de ~ 10 km sob os oceanos a ~ 100 km sob as montanhas (Fig. 5.1b). O limite entre a crosta e o manto superior subjacente é conhecido como descontinuidade Mohorovičić e é geralmente chamada *Moho*. O manto constitui aproximadamente 80% do volume do planeta e estende-se da base da crosta até o núcleo externo a 2.891 km. É dividido em manto superior e manto inferior, separados pela zona de transição do manto (Fig. 5.1a). No manto inferior, a aproximadamente 200 km acima do limite manto-núcleo, outra divisão é sugerida através de técnicas geofísicas, a recentemente descoberta camada D″. O limite entre o manto inferior e o núcleo não é regular (como representado na Fig. 5.1a) e sim irregular. O núcleo é dividido em núcleo externo líquido e núcleo interno sólido, estendendo-se até 6.371 km, o raio da Terra. À medida que os minerais são levados para o interior da terra, as pressões e as temperaturas aumentam (de aproximadamente ≅ 2.727°C (3.000°K) no manto inferior até, possivelmente, ≅ 5.726°C – ≅ 6.726°C (6.000 – 7.000°K) Km no núcleo), o que causa transformações mineralógicas. A densidade geral do material no núcleo é consideravelmente maior que na crosta da Terra. Desta forma, o empacotamento atômico dos minerais no manto inferior e no núcleo deve ser mais denso que o observado nos materiais da crosta.

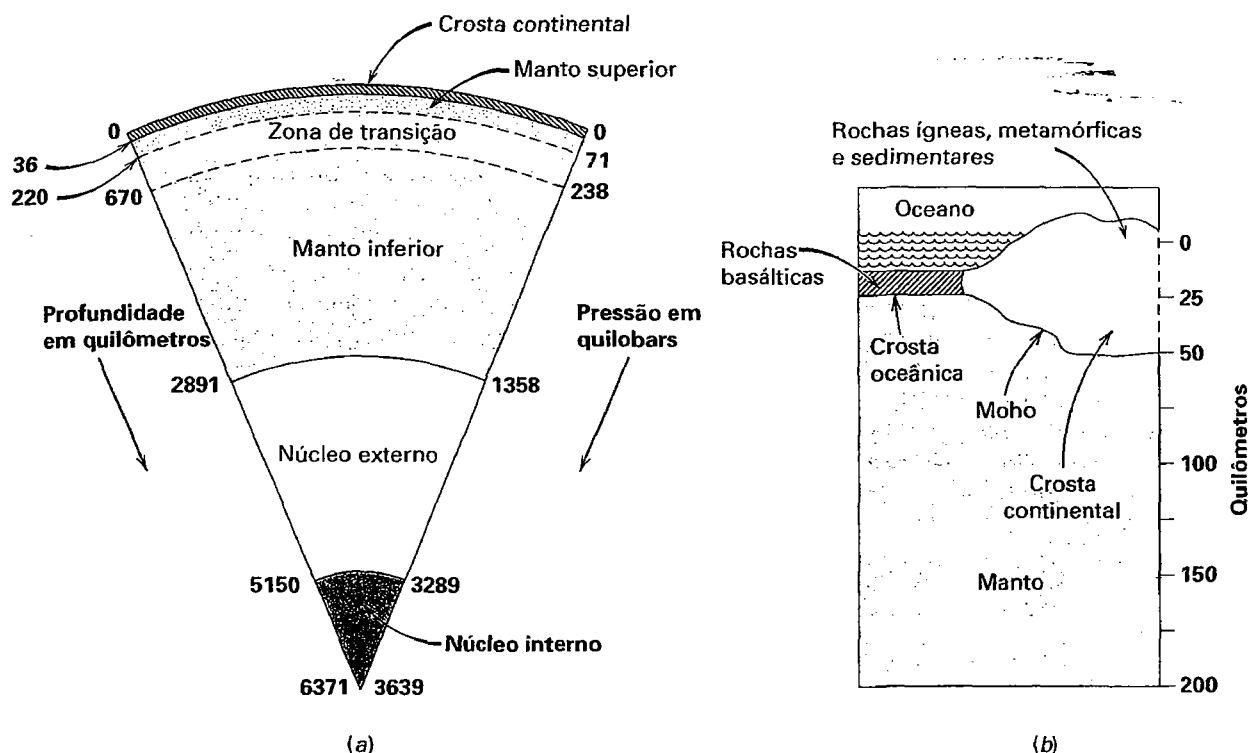



FIGURA 5.1 (a) Principais subdivisões do interior da Terra. A pressão é expressa em quilobars, onde 1 quilobar = 1.000 bars = 100 megapascais, e 1 bar = 0,987 atmosferas ou 10.000 pascais. (De Liu, L. and W. A Bassett, 1986. *Elements, oxides, silicates: High-pressure phases with implications for the earth's interior.* Oxford University Press, New York.) (b) Representação esquemática da litosfera terrestre. As rochas crustais são menos densas que as rochas do manto subjacente. A crosta é mais espessa sob os continentes que sob os oceanos.

Composição da crosta terrestre

A parte superior da crosta, que consiste nos materiais mais próximos da superfície da Terra, é composta por uma porcentagem relativamente grande de rochas sedimentares e de material inconsolidado. Entretanto, esta cobertura sedimentar forma somente uma fina cobertura sobre um embasamento subjacente de rochas ígneas e metamórficas (ver Capítulo 21) que estão expostas nos cinturões de montanhas e nos fundos oceânicos. Clarke e Washington (1924) estimaram que os 16 km superiores (10 milhas) da crosta consistem em 95% de rochas ígneas (ou seus equivalentes metamórficos), 4% de folhelhos, 0,75% de arenitos e 0,25% de calcários. Entretanto, a composição média das rochas ígneas deve ser muito próxima da composição média da crosta. Clarke e Washington compilaram dados de 5.159 análises químicas completas de rochas ígneas, que representam a composição média da crosta continental (Tabela 5.1). Verificou-se que esta composição média é intermediária entre a composição do granito e do basalto, que são os dois tipos de rochas ígneas mais comuns (ver Capítulo 21 e Quadro 19.1). Estes dados, entretanto, não incluem um número apropriado de basaltos de fundos oceânicos, o que tornaria a sua média mais representativa da crosta média que somente da crosta *continental* média. A inclusão destes extensos basaltos deve baixar os valores médios de Si, K e Na e aumentar a proporção de Fe, Mg e Ca.

Dos 88 elementos que ocorrem naturalmente, meros 8 compõem aproximadamente 99% em peso da crosta terrestre (Fig. 5.2, Tabela 5.1). Destes, o oxigênio é o mais abundante. A sua predominância é ainda mais evidente quando as porcentagens em peso originais são recalculadas para porcentagens de átomos e porcentagens em volume (Fig. 5.2) Como tal, a crosta da terra consiste quase inteiramente em compostos de oxigênio que são principalmente silicatos, carbonatos, óxidos, hidróxidos, fosfatos e sulfatos. Em termos do número de átomos, o oxigênio excede 60%. Quando se considera o volume dos íons mais comuns, observa-se que o oxigênio constitui aproximadamente 94% do volume total da crosta. Em outras palavras, a crosta da Terra, em escala atômica, consiste essencialmente em um empacotamento fechado de ânions de oxigênio, com íons metálicos intersticiais, principalmente o Si. Por causa da grande

TABELA 5.1 Quantidades médias dos elementos nas rochas crustais, em porcentagem em peso para os elementos comuns (como indicado por %) e em partes por milhão para os elementos menos abundantes*

Número atômico	Elemento	Média crustal	Granito	Diabásio	Número atômico	Elemento	Média crustal	Granito	Diabásio
1	H	0,14%	0,04%	0,06%	45	Rh	0,005		<0,001
3	Li	20	22	5	46	Pd	0,01	0,002	0,0025
4	Be	2,8	3	0,8	47	Ag	0,07	0,05	0,08
5	B	10	1,7	15	48	Cd	0,2	0,03	0,15
6	C	200	200	100	49	In	0,1	0,02	0,07
7	N	20	59	52	50	Sn	2	3,5	3,2
8	O	46,60%	48,50%	44,90%	51	Sb	0,2	0,31	1,01
9	F	625	700	250	52	Te	0,01	<1	<1
11	Na	2,83%	2,46%	1,60%	53	I	0,5	<0,03	<0,03
12	Mg	2,09%	0,24%	3,99%	55	Cs	3	1,5	0,9
13	Al	8,13%	7,43%	7,94%	56	Ba	0,04%	0,12%	0,02%
14	Si	27,72%	33,96%	24,61%	57	La	30	101	9,8
15	P	0,10%	0,04%	0,06%	58	Ce	60	170	23
16	S	260	58	123	59	Pr	8,2	19	3,4
17	Cl	130	70	200	60	Nd	28	55	15
19	K	2,59%	4,51%	0,53%	62	Sm	6,0	8,3	3,6
20	Ca	3,63%	0,99%	7,83%	63	Eu	1,2	1,3	1,1
21	Sc	22	2,9	35	64	Gd	5,4	5	4
22	Ti	0,44%	0,15%	0,64%	65	Tb	0,9	0,54	0,65
23	V	135	17	264	55	Dy	3,0	2,4	4
24	Cr	100	20	114	67	Ho	1,2	0,35	0,69
25	Mn	0,09%	0,02%	0,13%	68	Er	2,8	1,2	2,4
26	Fe	5,00%	1,37%	7,76%	69	Tm	0,5	0,15	0,30
27	Co	25	2,4	47	70	Yb	3,4	1,1	2,1
28	Ni	75	1	76	71	Lu	0,5	0,19	0,35
29	Cu	55	13	110	72	Hf	3	5,2	2,7
30	Zn	70	45	85	73	Ta	2	1,5	0,50
31	Ga	15	20	16	74	W	1,5	0,4	0,5
32	Ge	1,5	1,1	1,4	75	Re	0,001	<0,002	<0,002
33	As	1,8	0,5	1,9	76	Os	0,005	0,00007	0,0003
34	Se	0,05	0,007	0,3	77	Ir	0,001	0,00001	0,003
35	Br	2,5	0,4	0,4	78	Pt	0,01	0,0019	0,0012
37	Rb	90	22	21	79	Au	0,004	0,004	0,004
38	Sr	375	250	190	80	Hg	0,08	0,1	0,2
39	Y	33	13	25	81	Tl	0,5	1,2	0,11
40	Zr	165	210	105	82	Pb	13	48	7,8
41	Nb	20	24	9,5	83	Bi	0,2	0,07	0,05
42	Mo	1,5	6,5	0,57	90	Th	7,2	50	2,4
44	Ru	0,01			92	U	1,8	3,4	0,58

* De Mason, B. and Moore C.B., 1982, *Principles of geochemistry*. Copyright © 1982 by John Willey & Sons, Inc., New York.

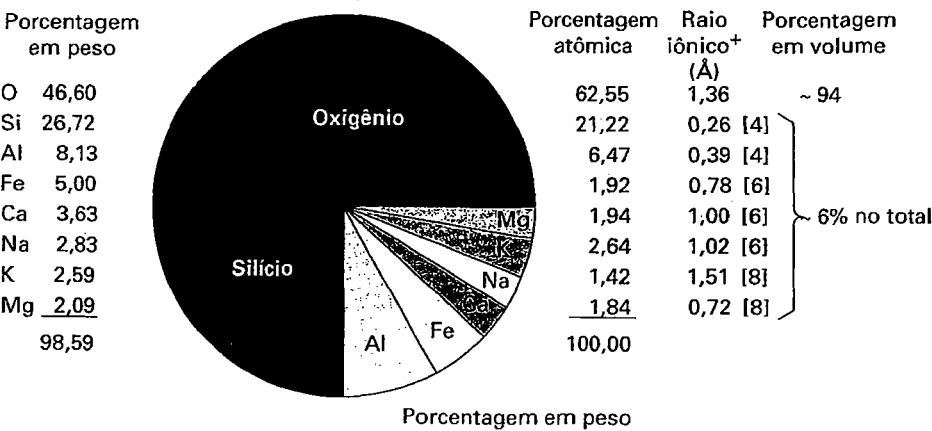



FIGURA 5.2 Os oito elementos mais comuns na crosta terrestre. (De Mason, B. and C.B. Moore,1982. *Principles of Geochemistry* 4th ed. (Wiley, New York.) +Raios iônicos extraidos da Tabela 3.8. Números entre colchetes referem-se ao número de coordenação.

abundância do oxigênio e de outros elementos de baixo peso atômico na crosta, a densidade média dela é de aproximadamente 2,8g/cm^3 (2.800kg/m^3). Assim, os minerais conhecidos como **minerais formadores de rocha** na crosta são, com poucas exceções, membros dos grupos dos silicatos, óxidos e carbonatos, que possuem o oxigênio como principal ânion.

Análises químicas quantitativas dos minerais possibilitam o agrupamento dos elementos com base na sua abundância. Quando os elementos químicos ocorrem em grandes quantidades (>1% em peso), eles são considerados **elementos maiores** e são medidos em porcentagem em peso (% em peso). **Elementos menores** ocorrem em quantidades menores (0,1 – 1,0% em peso), mas também são medidos em porcentagem em peso (% em peso). Outros elementos ocorrem em quantidades muito pequenas (<0,1% em peso) e são chamados de **elementos traço**. Os elementos traço são medidos em partes por milhão (ppm) ou partes por bilhão (ppb). Apesar de sua pouca abundância, os elementos traço podem fornecer informações sobre os processos geológicos, tais como temperatura ou pressão nas quais os minerais são formados.

Muitos elementos importantes para a nossa economia têm abundância média muito baixa na crosta (Tabela 5.1) e ocorrem como *elementos traço*. Por exemplo, em uma típica rocha crustal, o Cu (número atômico, $Z = 29$) tem abundância de 55 ppm, o Pb ($Z = 82$) = 13 ppm e o Hg ($Z = 80$) = 0,08 ppm. Muito interessante é o Zr ($Z = 40$), elemento de uso menos comum, que é mais abundante que o Cu (com média de 165 ppm) que tem uso muito maior. Os elementos traço ocorrem nas rochas de dois modos: (1) como elementos que formam seus próprios minerais e (2) como elementos que estão apenas dispersos ou admitidos em outros minerais. Alguns elementos que são fortemente concentrados em minerais específicos incluem o Zr (para formar o mineral zircão, $ZrSiO_4$) e o Ti (no rutilo, TiO_2 e na ilmenita, $FeTiO_3$). Por outro lado, o rubídio (Rb, $Z = 37$) geralmente não forma compostos específicos de Rb; em vez disso, ele encontra-se disperso em minerais de K. Desta forma, o Rb é um exemplo de **elemento disperso**.

Composição do manto

A separação entre a crosta e o manto superior (Moho) é associada com a significativa mudança química de uma composição crustal rica em silício e alumínio para uma composição mais pobre em sílica e mais rica em magnésio e ferro do manto. Consequentemente, o manto superior é dominado pelo mineral olivina, contendo menores quantidades de piroxênio e somente quantidades traço de minerais aluminosos como os feldspatos, espinélios e granadas. Os cientistas podem avaliar diretamente a composição mineralógica do manto superior (abaixo da crosta até aproximadamente 220 Km) pelo exame de amostras trazidas até a superfície por erupções vulcânicas e ao longo de grande falhas. Pedaços do manto ocorrem em basaltos, como em San Carlos, Arizona (Fig. 5.3), bem como em chaminés de *kimberlito*. Os kimberlitos são produtos de antigas e violentas erupções vulcânicas que ascendem na superfície em velocidades supersônicas a partir de profundidades de 250 km a 350 km. Esta rápida ascensão preserva minerais como o diamante (ver Capítulo 15), formado em grandes profundidades na Terra.

Em maiores profundidades e mais altas pressões, a zona de transição do manto é marcada por descontinuidades associadas com mudanças nas propriedades dos materiais (daí o uso do termo *transição*) sem que haja mudanças importantes na com-

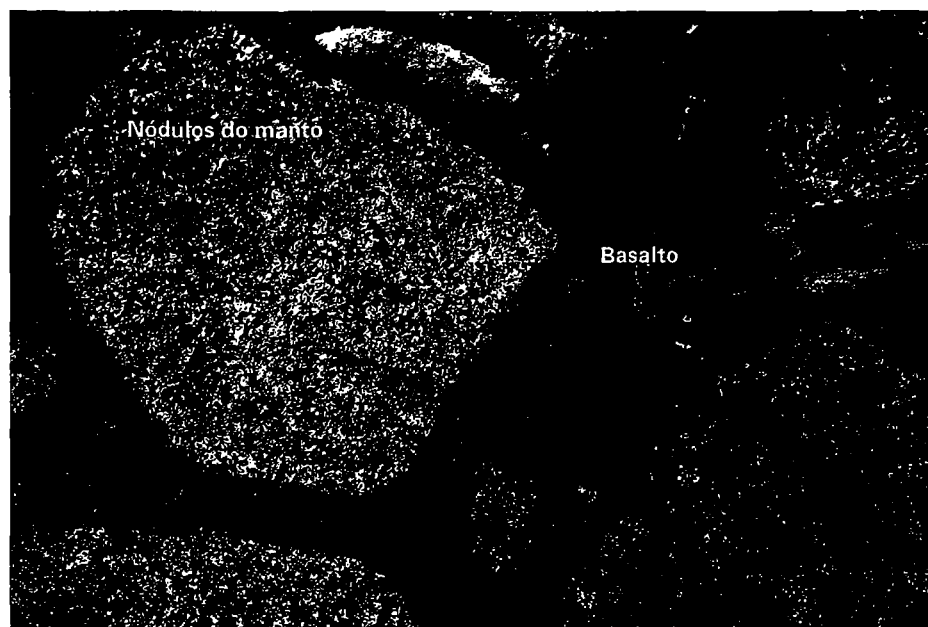



FIGURA 5.3 Nódulos do manto trazidos para a superfície pelo basalto, do campo vulcânico de San Carlos, Arizona. Os nódulos consistem sobretudo dos minerais olivira, dois piroxênios (ricos em Mg e Cr) e espirélio. Os nódulos têm ~15 cm de largura. (Fotografia de B. Dutrow.)

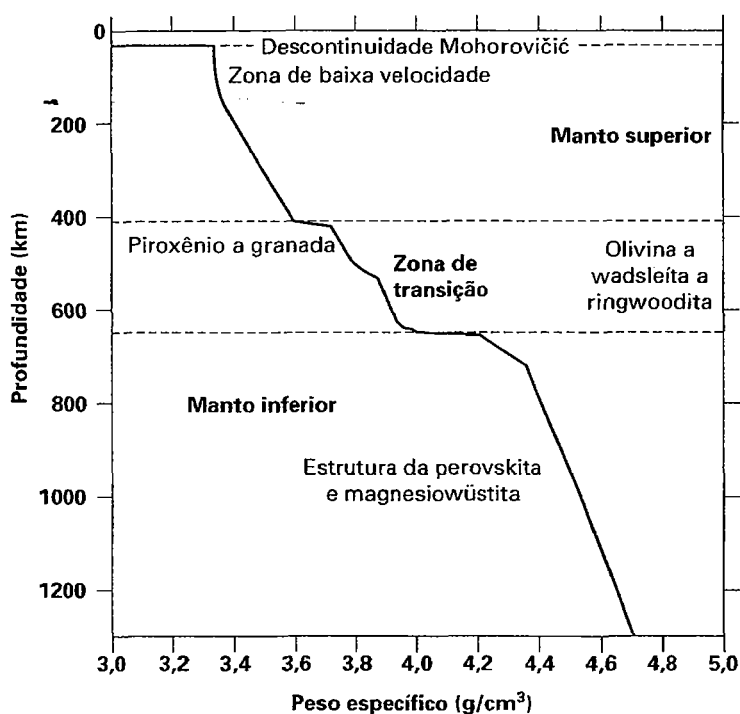
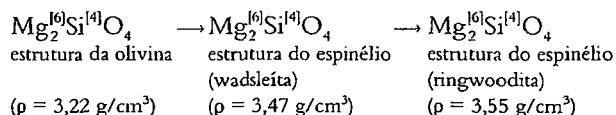



FIGURA 5.4 Mudanças na mineralogia, empacotamento estrutural e assembleias, em função da profundidade no manto. O peso específico é representado pela linha contínua preta. Abaixo de 660km, toda a sílica está em coordenação 6 com o oxigênio. (Modificado de Stixrude, L. and C. Lithgow-Bertelloni. 2005. Mineralogy and elasticity of the oceanic upper mantle: Origin of the low velocity zone. *Journal of Geophysical Research* 110: B03204.)

posição química, como mostra a Fig. 5.4. A aproximadamente 400 km, a olivina, Mg_2SiO_4, se transforma isoquimicamente em uma estrutura mais densa, com empacotamento mais apertado, uma estrutura de espinélio chamada de ringwoodita. A fase intermediária nessa reação é outro espinélio, a wadsleíta. A sequência dessa transformação é:

$$Mg_2^{[6]}Si^{[4]}O_4 \longrightarrow Mg_2^{[6]}Si^{[4]}O_4 \longrightarrow Mg_2^{[6]}Si^{[4]}O_4$$

estrutura da olivina (ρ = 3,22 g/cm³) → estrutura do espinélio (wadsleíta) (ρ = 3,47 g/cm³) → estrutura do espinélio (ringwoodita) (ρ = 3,55 g/cm³)

ρ representa o peso específico dos minerais. Os valores do peso específico refletem o empacotamento mais apertado (ver Capítulos 2 e 4). Os índices entre colchetes indicam os números de coordenação dos sítios, onde [6] = **N.C.** 6 e [4] = **N.C.** 4. Do mesmo modo, a estrutura do piroxênio adota a estrutura mais densa do tipo granada na descontinuidade de 400km.

Em pressões ainda maiores, que existem em profundidades de aproximadamente 660km, os silicatos sofrem outro rearranjo mineralógico e estrutural radical, e a sílica deixa a coordenação tetraédrica [4] e passa a octaédrica [6]. Abaixo dessa profundidade, o Si nos silicatos de Mg é provavelmente estável somente em coordenação octaédrica **N.C.** = 6. É nesta profundidade também que a estrutura do espinélio e de outros silicatos de Ca e Mg transforma-se na estrutura da perovskita juntamente com outras estruturas de óxidos. Na estrutura da perovskita (Fig. 5.5), seis oxigênios agrupam-se ao redor de cada Si e os oito octaedros assim formados são agrupados ao redor do Mg. Tal estrutura é muito diferente da estrutura dos silicatos da crosta terrestre em que quatro oxigênios cercam cada Si em coordenação tetraédrica. A sequência da transformação geral é:

$$Mg_2^{[6]}Si^{[4]}O_4 \longrightarrow Mg_2^{[8]}Si^{[6]}O_3 \longrightarrow Mg^{[6]}O$$

estrutura do espinélio (ringwoodita) (ρ = 3,55 g/cm³) → estrutura da perovskita (ρ = 4,10 g/cm³) → estrutura da halita

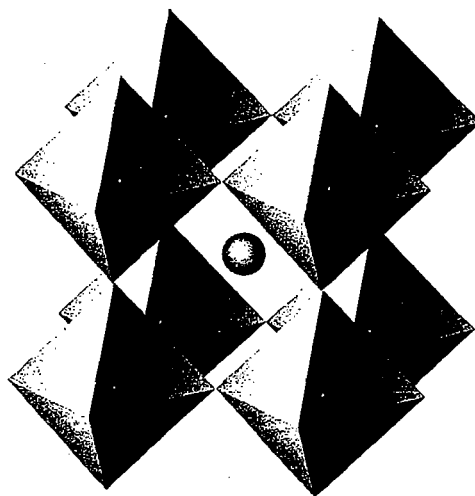
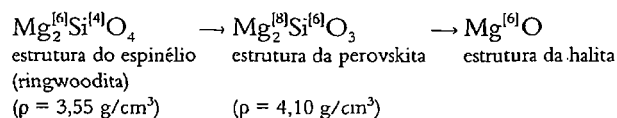



FIGURA 5.5 Estrutura tipo perovskita. Os Si^{+4} (esferas pretas pequenas) localizam-se no centro dos octaedros, onde cada vértice representa um oxigênio (**N.C.** = 6). O grande cátion no centro da estrutura representa Mg^{+2}, Fe^{+2} e/ou Ca^{+2} e é coordenado a oito octaedros de SiO_6 posicionados ao seu redor. A coordenação deste sítio é variável de **N.C.** = 8 a **N.C.** = 12.

É incerto se a descontinuidade de 660 km representa somente uma mudança na composição ou se representa também uma mudança estrutural (ver Navrotsky, 1994).

O manto inferior, abaixo da descontinuidade de 660 km, é constituido pelo mineral perovskita juntamente com pequenas quantidades do óxido (Mg,Fe)O, magnesiowüstita, que é o produto de alta pressão da ringwoodita. Devido à grande abundância prognosticada do silicato perovskita (por exemplo, $Mg_2^{[8]}Si^{[6]}O_3$) no manto inferior (80-100% em volume entre 660-2.900 km), conclui-se que o tipo de estrutura do silicato perovskita seja a fase individual mais abundante no planeta. (Entretanto, o mineral perovskita, $CaTiO_3$, é um mineral muito incomum na crosta). A enigmática região D″ ocorre a aproximadamente 200 km acima do limite núcleo-manto. Ali, sugere-se que a perovskita se transforme em uma estrutura de empacotamento mais apertado, chamada de "pós-perovskita", uma fase mineral sintética descoberta em experimentos de alta temperatura e pressão (ver Murakami et al., 2004). Exemplos do grande aumento de peso específico, o que reflete o empacotamento mais denso das estruturas nessas pressões, são apresentados para alguns silicatos comuns na Tabela 5.2.

Para o manto inferior (isto é, abaixo de 250 km), do qual não se pode obter amostras diretamente, são usados experimentos de laboratório de alta temperatura e pressão e simulações de computadores para determinar quais minerais são estáveis nessas condições (Fig. 5.4). Essas técnicas, em combinação com outros métodos geofísicos, ajudam a determinar a composição e a estrutura dos minerais nas porções mais profundas do manto. Meteoritos, amostras do sistema solar antigo, também são usadas para predizer a composição mineralógica do manto, pois considera-se que eles representem materiais similares. Meteoritos rochosos (silicáticos) (Fig. 5.6), com poucos metais, são provavelmente análogos aos materiais do manto. A composição dos meteoritos férricos (principalmente a liga FeNi; ver Fig.1.2) é considerada muito semelhante à composição do núcleo da Terra.

TABELA 5.2 Composições e medidas de peso específico dos três tipos minerais mais comuns na crosta comparadas com seus pesos específicos calculados nos polimorfos de alta pressão com octaedros SiO_6*

Mineral	Peso específico	N.C. (Si)
SiO_2 (quartzo)	2,65	4
SiO_2 (stishovita)	2,29*	6 (estrutura tipo-rutilo)
$CaSiO_3$ (wolastonita)	2,91	4
$CaSiO_3$	4,25*	6 (estrutura tipo perovskita)
$MgSiO_3$ (enstatita)	3,21	4
$MgSiO_3$	4,10*	6 (estrutura tipo perovskita)

* Dados dos polimorfos de alta pressão de Hazen, R.M., and L.W. Finger. 1991. Predicted high-pressure mineral structures with octahedral silicon. *Geophysical Laboratory Annual Report.* Carnegie Institution of Washington, nº 2250,101-107.

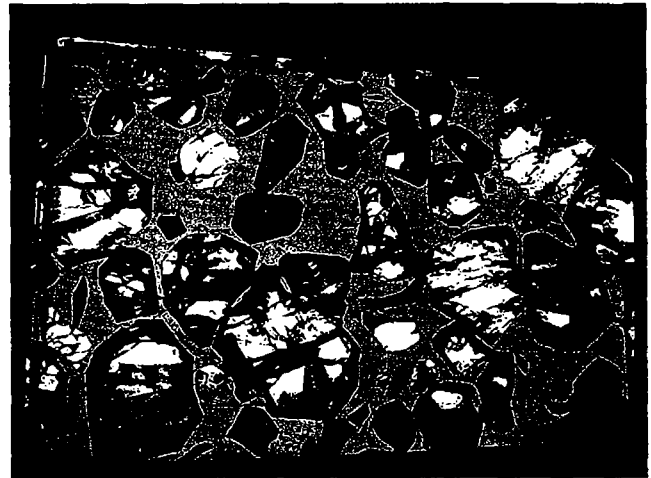



FIGURA 5.6 Placa polida e quimicamente atacado do Imilac* pallasite (meteorito silicato-metálico) mostrando olivinas centimétricas e bem arredondadas dispersas em metal (liga ferro-níquel). A largura da amostra é de aproximadamente 7 cm. (A fotografia é cortesia do Smithsonian Institute, Washington, D.C.)

Composição do núcleo

A transição do manto inferior para o núcleo é uma descontinuidade química definida. O núcleo é extremamente denso e representa 30% da massa da Terra, mas somente 1/6 (17%) do seu volume. Este volume do núcleo é maior do que todo o planeta Marte. O núcleo externo líquido, de 2.900-5.100 km, consiste fundamentalmente de ferro, além de aproximadamente 2% de níquel. O seu bem conhecido peso específico (9,9 g/cm^3, ou 9.900 kg/m^3) é ligeiramente mais baixo que o peso específico do ferro puro (10,6 g/cm^3, ou 10.600 kg/m^3) e a incorporação de 9% a 12% de sílica ou de outros elementos leves produz um melhor ajuste ao peso específico conhecido. O núcleo interno sólido, de 5.100 km a 6.371 km, também consiste em uma liga de ferro-níquel, contendo aproximadamente 20% de níquel. O núcleo possui pressões que correpondem a 3 milhões de vezes a pressão atmosférica e temperaturas que atingem 7.600°C (13.700°F). Estudos experimentais de minerais em pressões e temperaturas extremamente altas mostram que esse ambiente faz com que eles se comportem de maneira muito diferente da observada no manto e na crosta.

Composição da Terra

Embora não seja possível determinar diretamente a composição média da Terra inteira, hipóteses e cálculos podem ser feitos usando limites que incluem a composição média de diferentes tipos de meteoritos e os volumes e composições conhecidos do núcleo, manto e crosta. Isto fornece uma estimativa média da composição global da Terra. Baseados neste

* N. de R.T.: Meteorito rico em metais encontrado no deserto de Atacama, Chile, 1822, pesando 920 Kg.

procedimento, Mason e Moore (1982) calcularam a composição média da Terra em porcentagem de peso: Fe, 34,63%; O, 29,53%; Si, 15,20%; Mg, 12,70%; Ni, 2,39%; S, 1,93%; Ca, 1,13%; Al, 1,09% e sete outros elementos (Na, K, Cr, Co, Mn, P e Ti) com quantidades de 0,1 a 1% cada um. Embora todos esses elementos, na calculada *abundância média da Terra* (exceto o Ni e o S), sejam também elementos maiores na listagem da *abundância média da crosta* (Tabela 5.1 e Fig. 5.2), a sua ordem está alterada por causa da inclusão de materiais do núcleo rico em Fe-Ni-S e do manto rico em silicatos. Isto significa que *cerca de 10 a 15 elementos químicos, apenas, constituem a matéria básica comum à maioria dos minerais* (Fig. 5.2).

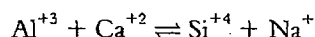
Variabilidade da composição dos minerais

Agora que os principais constituintes químicos que compõem os minerais estão identificados, a composição dos minerais individuais pode ser examinada. Uma parte da definição dos minerais diz, "...*com composição química definida (mas não necessariamente fixa)*" (ver Capítulo 1). Esta parte da definição reflete o fato de que a maioria dos minerais varia na sua composição química. São casos excepcionais aqueles minerais que são substâncias puras; o quartzo, SiO_2, e o coríndon, Al_2O_3, são dois exemplos notáveis.

A variação composicional é chamada de **solução sólida** e ocorre nos minerais como resultado de substituições químicas na estrutura cristalina. Um íon ou grupo iônico pode trocar ou substituir outro íon ou grupo iônico ocupando um sítio estrutural específico no mineral. Esse tipo de processo de troca é conhecido como **substituição iônica** (ou **atômica**) ou *solução sólida*. A solução sólida ocorre entre minerais que são *isoestruturais*, aqueles minerais que têm a mesma estrutura atômica (*iso* é a palavra grega que significa igual; Capítulo 4). *Solução sólida é a variação de composição em um mineral na qual sítios atômicos específicos são ocupados por dois ou mais elementos químicos (ou íons) diferentes em proporções variáveis.* Em outras palavras, um mineral com solução sólida tem um (ou mais) elementos ou íons que se substituem no mesmo sítio atômico da estrutura cristalina. Na fórmula do mineral, os elementos ou íons que se substituem são agrupados entre parênteses, como por exemplo, (Fe, Mg)O. Nos extremos do espectro de uma série de solução sólida estão os **membros finais**; estes

Os principais fatores que determinam o grau de solução sólida em um mineral são:

1. *Os* **tamanhos relativos** *dos íons, átomos ou grupos iônicos que se substituem.* Geralmente, uma substituição ampla é possível se a *diferença de tamanho* entre os íons (ou átomos) que se substituem for *menor que ~ 15%*. Se a diferença nos raios dos dois elementos for entre 15 e 30%, a substituição é limitada ou rara, e se os raios diferirem em mais de 30%, a substituição é fraca ou inexistente. O potencial para que uma solução sólida ocorra pode ser facilmente avaliado determinando-se a porcentagem da diferença entre os tamanhos dos raios individuais (apresentados na Tabela 3.8).
2. *As* **cargas** *dos íons envolvidos na substituição.* As estruturas minerais devem manter a neutralidade elétrica. Se as cargas dos íons que se substituem são as mesmas, como no Mg^{+2} e no Fe^{+2}, a substituição iônica permanece eletricamente neutra e sua ocorrência é, portanto, mais provável. Se as cargas não são as mesmas, como no caso do Al^{+3} que substitui o Si^{+4}, deve ocorrer uma substituição iônica adicional em outro sítio estrutural para manter a neutralidade eletrostática geral. Um exemplo é:

   $$Al^{+3} + Ca^{+2} \rightleftharpoons Si^{+4} + Na^{+}$$

   A carga total dos íons no lado esquerdo da equação é 5^+, e a mesma carga total, 5^+, é encontrada no lado direito. Esta substituição dupla ocorre porque o Al e o Si têm tamanhos similares, assim como o Ca e o Na. Quando dois ou mais íons se substituem em sítios diferentes na estrutura para manter o balanço de cargas a substituição é chamada de **dupla substituição**.

3. *A* **temperatura e a pressão** *na qual as substituições ocorrem.* Os minerais, assim como outros materiais, tendem a se expandir em altas temperaturas e a se contrair em grandes pressões. De modo geral, as substituições iônicas são mais toleradas em altas temperaturas, quando as vibrações térmicas (de toda a estrutura) são maiores, resultando em estruturas mais expandidas. Em temperaturas elevadas, os tamanhos dos sítios atômicos disponíveis são maiores e aceitam maiores diferenças de tamanhos. Portanto, em uma dada estrutura, espera-se uma maior variabilidade na composição mineral em alta temperatura do que em baixa temperatura. O inverso ocorre com o aumento da pressão. À medida que a pressão aumenta, as estruturas cristalinas são comprimidas e menos tolerantes às discrepâncias de tamanho. Quando ambas, temperatura e pressão, aumentam, a temperatura é tipicamente o fator dominante.
4. *A* **disponibilidade** *de íon(s).* Para que uma solução sólida ocorra, os íons que se substituem devem estar facilmente disponíveis. Por exemplo, em um ambiente químico onde o Fe é raro e o Mg é abundante, deverá ocorrer pouca substituição de Mg^{+2} por Fe^{+2}.

representam as fórmulas minerais *fixas* que não apresentam substituições químicas.

Existem três tipos de mecanismos de soluções sólidas, que são conhecidas como soluções sólidas **substitucionais**, **intersticiais** e de **omissão**. (Uma extensa cobertura destes conceitos é apresentada no módulo I do CD-ROM com o título "Solid Solution Mechanisms".)

Solução sólida substitucional

Os tipos mais simples de substituições iônicas são substituições *simples catiônicas* ou *aniônicas*. Em um composto do tipo A^+X^-, A^+ pode ser parcial ou completamente substituido por B^+ sem carga de valência. Um exemplo deste tipo de substituição é a troca de K^+ por Rb^+ no KCl, resultando em (K,Rb)Cl. Similarmente, uma substituição aniônica simples pode ocorrer num composto A^+X^- quando uma quantidade de X^- é substituida por Y^-. Um exemplo é a incorporação de Br^- na estrutura do KCl no lugar do Cl^-, resultando em K(Cl,Br). Um exemplo de uma **série completa de solução sólida binária**, em que a substituição de um íon por outro ocorre em todo o espectro composicional possível definido pela composição dos dois membros finais, é o mineral olivina $(Mg,Fe)_2SiO_4$. Na estrutura da olivina, o Mg^{+2} pode ser substituido pelo Fe^{+2} totalmente ou em qualquer proporção. Os *membros finais* da série da olivina são Mg_2SiO_4, forsterita, e Fe_2SiO_4, faialita, e há solução sólida completa entre estes extremos composicionais. Como os raios iônicos do Mg^{+2} (= 0,72Å para **N.C.** = 6) e do Fe^{+2} (= 0,78Å para **N.C.** = 6; ambos extraídos da Tabela 3.8) são tão próximos, a diferença de tamanho entre eles é de somente 0,06 Å. Isto pode ser apresentado em termos diferença percentual entre os tamanhos: 0,06/0,72 = 0,0833 ou 8,33% (que está dentro do limite de 15%). Além disso, ambos têm carga bivalente, e por estas razões estes dois elementos se substituem em muitos minerais. Outro exemplo de série completa de solução sólida é $(Mn, Fe)CO_3$, que se estende de $MnCO_3$, rodocrosita, a $FeCO_3$, siderita. Um exemplo de série aniônica completa entre dois componentes é KCl e KBr. Neste caso, o tamanho dos dois ânions está dentro do limite de 10%, permitindo a substituição completa de Cl^- e Br^- (ou seja, o tamanho do Br^- em **N.C.** = 6 é 1,96 Å e o do Cl^- em **N.C.** = 6 é 1,81 Å, com uma diferença de 0,15 Å; valores da Tabela 3.8). Recalcula-se o percentual da diferença de tamanhos de seguinte forma: 1,15/1,81 = 0,0828 ou 8,28% (Fig. 5.7). Um exemplo de solução catiônica sólida simples e extensiva, mas não completa, é apresentado pelo mineral esfalerita, (Zn,Fe)S, onde Fe^{+2} é substituído pelo Zn^{+2} na estrutura. Esta substituição é discutida em detalhe na sessão que trata dos cálculos de fórmula mineral na Tabela 5.4.

Catiônica simples:

$Mg^{+2} \leftrightarrows Fe^{+2}$ (completa)	Mg^{+2} [6] = 0,72Å
$Fe^{+2} \leftrightarrows Mn^{+2}$ (completa)	Fe^{+2} [6] = 0,78Å
$Na^+ \leftrightarrows K^+$ (parcial)	Mn^{+2} [6] = 0,83Å
$Mg^{+2} \leftrightarrows Mn^{+2}$ (parcial)	Na^+ [8] = 1,18Å
	K^+ [8] = 1,51Å

Aniônica simples:

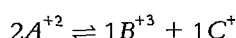
$Br^- \leftrightarrows Cl^-$ (completa)	Br^- [6] = 1,96Å
	Cl^- [6] = 1,81 Å
$I^- \leftrightarrows Cl^-$ (parcial)	I^- [6] = 2,20Å

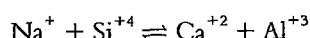
Catiônica acoplada:			***Extensão da solução sólida***
Na^+Si^{+4} 2 cátions: carga total 5^+	$\leftrightarrows$	$Ca^{+2}Al^{+3}$ 2 cátions: carga total 4^+	completa em alta temperatura no plagioclásio
$Ca^{+2}Mg^{+2}$ 2 cátions: carga total 4^+	$\leftrightarrows$	Na^+Al^{+3} 2 cátions: carga total 4^+	limitada, como na onfacita, membro do grupo do piroxênio
$Mg^+Al_2^{+3}$ 3 cátions: carga total 8^+	$\leftrightarrows$	$Fe^{+2}{}_2Ti^{+4}$ 3 cátions: carga total 8^+	extensiva, como no grupo do espinélio
$\square^o + Si^{+4}$ 2 sítios: carga total 4^+ $\square^o$ = vacância	$\leftrightarrows$	Na^+Al^{+3} 2 cátions em 2 sítios: carga total 4^+	extensiva, como na arfvedsonita, anfibólio sódico

FIGURA 5.7 Exemplos dos vários tipos de solução sólida substicional. Os raios iônicos foram extraídos da Tabela 3.8. Os colchetes após os íons contêm o número de coordenação.

Substituição acoplada

Se, em uma composição $A^{+2}X^{-2}$, um cátion B^{+3} entra para substituir uma parte de A^{+2}, a neutralidade elétrica é mantida se uma quantidade idêntica de A^{+2} é simultaneamente substituída por um cátion C^{+}. Isto é representado por:

$$2A^{+2} \rightleftharpoons 1B^{+3} + 1C^{+}$$

com cargas elétricas totais iguais nos dois lados da equação. Este tipo de substituição é chamado de **substituição acoplada**. A substituição de Fe^{+2} e Ti^{+4} por $2Al^{+3}$ na estrutura do coríndon, Al_2O_3, na gema safira é um exemplo da substituição dupla. A série do feldspato plagioclásio pode ser representada em termos de dois membros finais, $NaAlSi_3O_8$, albita, e $CaAl_2Si_2O_8$, anortita. Uma solução sólida completa entre estas duas composições finais é resultado da substituição dupla:

$$Na^{+} + Si^{+4} \rightleftharpoons Ca^{+2} + Al^{+3}$$

Isto significa que para cada Ca^{+2} que substitui o Na^{+} na estrutura do feldspato, um Si^{+4} é substituído por Al^{+3}, de forma que a estrutura permaneça eletricamente neutra. Um exemplo de solução sólida dupla limitada é dado pelos dois piroxênios, diopsídio, $CaMgSi_2O_6$, e jadeíta, $NaAlSi_2O_6$. Esta substituição dupla é representada da seguinte maneira: $Ca^{+2}Mg^{+2} \rightleftharpoons Na^{+}Al^{+3}$. Embora a estrutura do piroxênio seja eletricamente neutra com qualquer um dos tipos de pares de cátions, os sítios atômicos e o poliedro de coordenação restringem a quantidade de solução sólida possível (Fig. 5.7).

Solução sólida intersticial

Entre os átomos, íons ou grupos iônicos de uma estrutura cristalina, podem existir interstícios que normalmente são vazios. Ocasionalmente, íons ou átomos ocupam esses sítios estruturais, resultando na chamada **substituição intersticial** ou **solução sólida intersticial**. Em algumas estruturas cristalinas, esses vazios podem ser cavidades na forma de canais, como no berilo, $Be_3Al_2Si_6O_{18}$, um ciclossilicato (ver Fig. 18.12). Grandes íons, bem como moléculas, tais como Na^{+}, K^{+}, Rb^{+}, Cs^{+}, H_2O e CO_2, podem ocupar as cavidades tubulares dos anéis superimpostos (Fig. 5.8). As moléculas H_2O e CO_2 são fracamente ligadas aos oxigênios internos dos anéis hexagonais Si_6O_{18}. Os grandes álcalis monovalentes Na^{+}, K^{+}, Rb^{+} e Cs^{+} também se localizam dentro desses anéis; porém, eles são muito mais fortemente ligados do que H_2O e CO_2 devido aos seguintes mecanismos de substituição associados:

$$Si^{+4} \rightleftharpoons Be^{+2} + 2R^{+}$$
$$Be^{+2} \rightleftharpoons Li^{+} + R^{+}$$
e
$$Si^{+4} \rightleftharpoons Al^{+3} + R^{+}$$

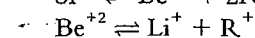
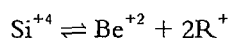
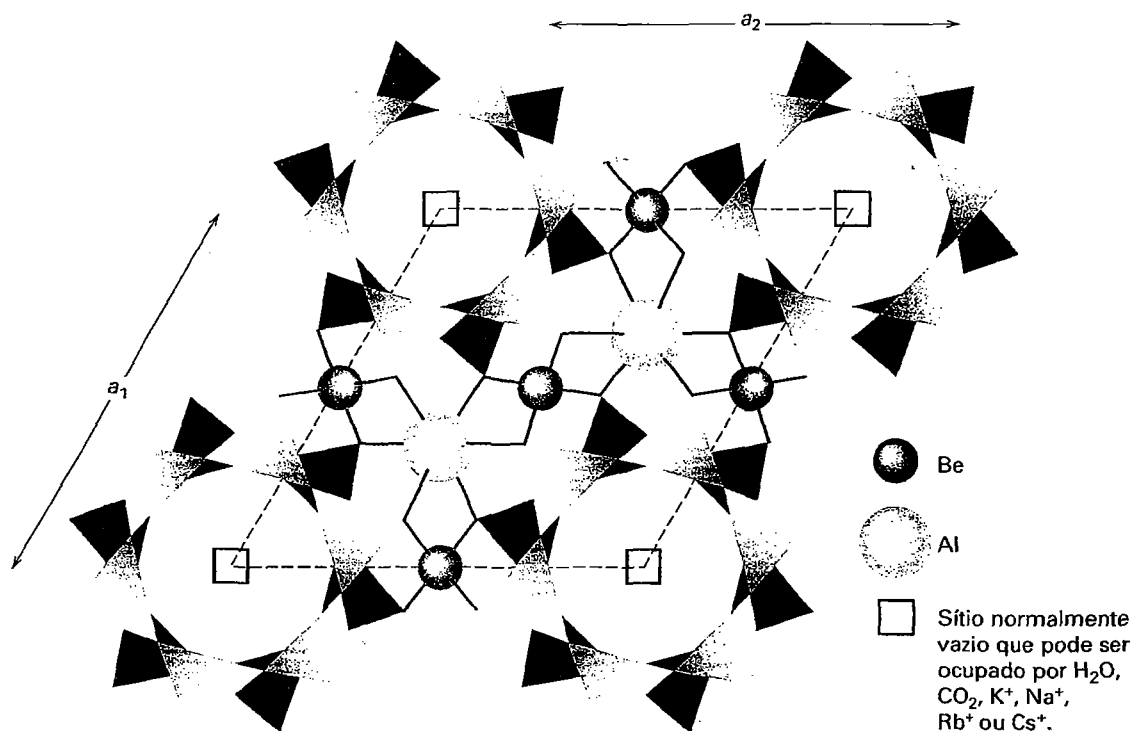
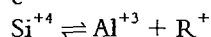



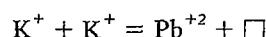
FIGURA 5.8 Vista em planta da estrutura hexagonal do berilo, $Be_3Al_2Si_6O_{18}$, projetada no plano basal (0001). Os anéis Si_6O_{18} são exibidos em duas alturas diferentes. Os canais hexagonais são as posições dos grandes íons alcalinos e das moléculas neutras, tais como H_2O e CO_2. As linhas pontilhadas marcam a cela unitária.

onde R representa Na^+, K^+, Rb^+ ou Cs^+. Na primeira equação de substituição, dois cátions alcalinos monovalentes são alojados dentro dos espaços (os interstícios) dos anéis hexagonais; na segunda e terceira equações, somente um cátion é posicionado nesses espaços.

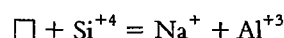
Outro exemplo de solução sólida intersticial ocorre nos silicatos do grupo da zeolita (ver Capítulo 18). As zeólitas constituem um grupo de tectossilicatos no qual os tetraedros (SiO_4) e (AlO_4) são unidos em uma estrutura aberta. Dentro deste esqueleto existem grandes vazios e canais contínuos com aberturas que variam de 2 a 9 Å de diâmetro. Esses canais fornecem fácil acesso ao interior dos cristais, e podem acomodar as grandes moléculas de H_2O.

Solução sólida por omissão

Solução sólida por omissão ocorre quando um cátion altamente carregado substitui dois ou mais cátions menos carregados. Para manter o balanço de cargas, outro sítio (ou mais de um) é *deixado sem preenchimento ou vacante (omitido)*. Nesse caso, o modelo de substituição consiste em uma substituição acoplada que envolve uma vacância, que é designada por □. Por exemplo, na substituição de K^+ por Pb^{+2} que ocorre na variedade azul-esverdeada do feldspato microclínio ($KAlSi_3O_8$), o Pb^{+2} substitui dois íons K^+ (para o balanço de carga), mas o Pb^{+2} ocupa somente um sítio, deixando vazio o outro sítio original do K^+.

$$K^+ + K^+ = Pb^{+2} + \square$$

Isso cria uma vacância no retículo, □, que se torna um centro de cor responsável pela produção da cor do mineral (ver Capítulo 10 para detalhes).

Outro exemplo é a *substituição acoplada* parcial que ocorre no anfibólio tremolita, $\square Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$. Aqui, o quadrado, □, representa o sítio A, normalmente vazio na estrutura, que pode ser preenchido por Na de acordo com a equação:

$$\square + Si^{+4} = Na^+ + Al^{+3}$$

Neste esquema de substituição acoplada, o Al^{+3} substitui o Si^{+4} na posição tetraédrica e o Na^+ adicional é alojado no sítio de coordenação 10-12 que normalmente é vazio (Fig. 5.7).

O exemplo mineralógico de **solução sólida de omissão** mais conhecido é dado pela pirrotita, $Fe_{(1-x)}S$. Na pirrotita, o enxofre ocorre com empacotamento hexagonal e o ferro em coordenação 6 com o enxofre. Se todos os sítios fossem completamente ocupados por Fe^{+2}, a fórmula da pirrotita seria FeS (o mineral troilita). Entretanto, na pirrotita, o número de vacâncias do sítio octaédrico varia, fazendo com que a composição varie de Fe_6S_7 (onde $x = 0{,}143$) a $Fe_{11}S_{12}$ (onde $x = 0{,}084$), e a fórmula seja geralmente expressa como $Fe_{(1-x)}S$, com x variando de 0 a ~ 0,2. Quando o Fe^{+2} está ausente em alguns dos sítios octaédricos, com o retículo de enxofre completamente intacto, a estrutura

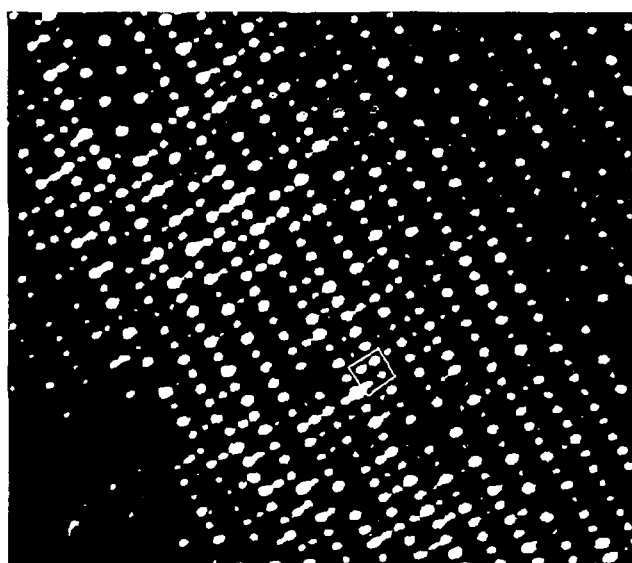



FIGURA 5.9 Imagem da estrutura da pirrotita, $Fe_{1-x}S$, ao microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução, na qual os pontos brancos correspondem a colunas de átomos de ferro; estas colunas são alinhadas perpendicularmente ao plano da fotografia. Os pontos de menor intensidade representam colunas nas quais faltam alguns dos átomos de ferro (solução sólida de omissão). As colunas são alternativamente mais ou menos ocupadas pelos átomos de ferro. O quadrado branco mede 3Å de lado. (De Pierce, L. E P.R. Buseck. 1974 Electron imaging of pyrrhotite superstructures. *Science* 186: 1209-12; copyright 1974 por AAAS. Ver também Buseck, P.R. 1983. Electron microscopy of minerals. *American Scientist* 7: 175-85.)

não é eletricamente neutra. É provável que algum Fe ocorra como Fe^{+3} para compensar a deficiência em Fe^{+2}. Caso isso ocorra, a fórmula da pirrotita neutra pode ser escrita como $(Fe^{+2}_{1-3x}Fe^{+3}_{2x})\square_xS$, onde □ representa vacâncias na posição dos cátions. Se x neste exemplo for 0,1, haverá 0,1 vacâncias, 0,7 Fe^{+2} e 0,2 Fe^{+3} na estrutura da pirrotita. Em outras palavras, o Fe^{+3} é acomodado na estrutura pela seguinte substituição: $Fe^{+2} + Fe^{+2} + Fe^{+2} = Fe^{+3} 1\ Fe^{+3} + \square$, o que resulta em uma vacância □. Ou, quando cada dois Fe^{+2} são substituídos por dois Fe^{+3}, isso resulta em duas cargas extras, de modo que um sítio Fe^{+2} é deixado vazio para compensação de carga. Minerais tais como a pirrotita, na qual um sítio estrutural particular é preenchido incompletamente, são considerados estruturas defeituosas (ver Fig. 5.9 para a imagem estrutura da pirrotita).

Determinação da fórmula mineral

Os minerais, em sua maioria, são soluções sólidas e, portanto, esta variabilidade química deve ser levada em conta na determinação da sua composição química. A seguir, temos o procedimento pelo qual a fórmula mineral é calculada a partir de

TABELA 5.3 Cálculo atualizado de Calcopirita, $CuFeS_2$

	1 Porcentagem em peso	2 Pesos atômicos	3 Proporções atômicas	4 Razões atômicas
Cu	34,30	63,55	0,53973	1
Fe	30,59	55,85	0,54772	1 aprox.
S	34,82	32,06	1,08575	2
Total	99,71			

	Pesos atômicos	
Cu	63,55	$\text{Cu (em \%)} = \frac{63,55}{183,52} \times 100\% = 34,53$
Fe	55,85	$\text{Fe (em \%)} = \frac{55,85}{183,52} \times 100\% = 30,53$
S (2×)	(32,06)×2	$\text{S (em \%)} = \frac{64,12}{183,52} \times 100\% = 34,94$
Total	183,52	Total 100,00

um conjunto de dados químicos quantitativos. (A descrição das técnicas analíticas usadas para a obtenção das análises químicas é apresentada no Capítulo 14.) Começando com composições simples, a derivação da fórmula química prossegue para composições minerais mais complicadas.

Elementos, tais como ouro, arsênio e enxofre ocorrem no estado nativo e suas fórmulas minerais são o símbolo químico do elemento, ou seja, Au, As e S. A maioria dos minerais, entretanto, é formada por compostos constituídos de dois ou mais elementos, e as suas fórmulas químicas indicam as proporções atômicas dos elementos presentes. Por exemplo, na galena, PbS, há um átomo de enxofre para cada átomo de chumbo, e na calcopirita, $CuFeS_2$, há um átomo de enxofre para cada átomo de cobre e de ferro. Essas proporções atômicas específicas constituem a base da definição de mineral, "... *composição química definida (porém não necessariamente fixa)*".

O cálculo dessas proporções atômicas permite a derivação da fórmula mineral.

Cálculo da fórmula mineral a partir das porcentagens dos metais

Uma análise química quantitativa fornece as informações básicas para a fórmula atômica de um mineral (ver Capítulo 14 para os métodos analíticos). Tradicionalmente, uma análise quantitativa é apresentada em porcentagem em peso (% em peso) dos metais, ou óxidos, e constitui uma listagem dos elementos presentes e suas concentrações. Um exemplo de análise quantitativa da calcopirita é apresentado na coluna 1 da Tabela 5.3. As análises devem totalizar em 100%, com uma variação dentro de 1%. Pequenas variações acima ou abaixo de 100% ocorrem devido a pequenos erros cumulativos inerentes aos procedimentos analíticos. Por exemplo, o total da análise da calcopirita (na Tabela 5.3) é 99,71%.

Como os elementos têm diferentes pesos atômicos, essas porcentagens não representam as razões entre os números dos diferentes átomos. Essas razões precisam ser calculadas. Para se chegar às proporções relativas dos elementos, a porcentagem em peso de cada elemento é dividida pelo seu peso atômico. Assim, obtém-se as *proporções atômicas* (coluna 3 na Tabela 5.3) a partir das quais as *razões atômicas* podem ser facilmente de-

TABELA 5.4 Cálculo atualizado de diversas análises de esfalerita, ZnS, e de troilita, FeS

	PORCENTAGEM EM PESO*							
	1	2		3		4		5
Fe	0	0,15		7,99		18,25		63,53
Mn	0	0		0		2,66		0
Cd	0	0						0
Zn	67,10	66,98		57,38		44,67		0
S	32,90	32,78		32,99		33,57		36,47
Total	100,00	99,91		99,59		99,43		100,00
	RECALCULADO EM TERMOS DAS PROPORÇÕES ATÔMICAS							
Fe	0	0,003	}	0,143	}	0,327	}	1,137
Mn	0	0	01,027	0	1,032	0,048	1,060	0
Cd	0	0		0,0011		0,002		0
Zn	1,026	1,024	}	0,878	}	0,683	}	0
S	1,026	0,022		1,029		1,047		1,137
(Zn 1 Fe 1 Mn 1 Cd) : S	1 : 1	1 : 1		1 : 1		1 : 1		1 : 1
Fórmulas	ZnS	$(Zn_{0,997}Fe_{0,003})S$		$(Zn_{0,851}Fe_{0,138}Cd_{0,111})S$		$(Zn_{0,644}Fe_{0,308}Mn_{0,045}Cd_{0,002})S$		FeS
Fe : Zn	0 : 100	0,3 : 99,7		14,0 : 86,0		32,4 : 67,6		100 : 0

*Análises 1-4 retirado de *Dana's System*, v. 1, 1996; análise 5 para troilita FeS pura.

rivadas (coluna 4). Na análise da calcopirita, essas razões são: Cu:Fe:S = 1:1:2; resultando na fórmula química $CuFeS_2$. O procedimento inverso, ou seja, cálculo das porcentagens em peso dos elementos a partir da fórmula química, é apresentado na parte inferior da Tabela 5.3. A fórmula da calcopirita é $CuFeS_2$; assim, o peso da fórmula-grama (peso de um mol de calcopirita) é 183,52 (obtido pela soma dos pesos atômicos de Cu+Fe+2S, coluna 2). Dividindo-se o peso de cada elemento pelo peso total e convertendo-se esses valores para porcentagem, têm-se os valores calculados da porcentagem em peso de Cu, Fe e S, muito similares às porcentagens medidas apresentadas na coluna 1 da Tabela 5.3. Os valores calculados são ligeiramente diferentes dos valores determinados, provavelmente devido aos erros introduzidos pelas técnicas analíticas.

Outro exemplo é dado por diversas análises de esfalerita, ZnS, que apresenta uma solução sólida com Fe, Cd, e Mn, e uma considerável variação de Fe em direção ao membro-final troilita, FeS (Tabela 5.4). A metade superior da tabela mostra a porcentagem em peso dos vários elementos de cinco análises diferentes. As proporções atômicas de cada elemento são obtidas pela divisão de cada porcentagem em peso pelo peso atômico do elemento. Para a esfalerita e a troilita, a razão entre (Zn + Fe +Mn + Cd): S é um valor constante de 1:1 (colunas 1 e 5). Entretanto, o Zn na estrutura da esfalerita é parcialmente substituído por quantidades variáveis de 4 Fe, Mn e Cd (análises 2, 3 e 4). A quantidade máxima de Fe apresentada é 18,25% em peso Fe (coluna 4). Isto corresponde em proporção atômica a 0,327, de um total de 1,060 para (Zn + Fe + Mn + Cd). Essas análises de esfaleritas de ocorrência natural mostram que a fórmula ZnS é uma simplificação. Para a esfalerita com a maior quantidade de Fe na solução sólida (coluna 4), o conteúdo total de cátion (em porcentagem atômica) é 1,060. Fe é 0,327/1,060 × 100 = 30,8%; do mesmo modo, os valores de Mn, Cd e Zn são 4,5, 0,2 e 64,4% respectivamente. Os valores das proporções dos cátions podem ser usados como índices para representar a composição da amostra de esfalerita na coluna 4, o que leva à formulação $(Zn_{0,644}Fe_{0,308}Mn_{0,045}Cd_{0,002})S$. A outra fórmula na Tabela 5.4 foi obtida de maneira semelhante. Se a porcentagem de Fe em relação ao Zn é necessária (para estimar a temperatura de formação, por exemplo), somente o total de (Fe + Zn) é usado. Por exemplo, na análise 4 (Fe + Zn = 1,010, em vez de 1,060 para Fe + Zn + Cd + Mn), o fator (0,327/1,010) × 100 = 32,4% (última linha da Tabela 5.4) é usado. Estas razões Fe:Zn mostram que essa classe de esfaleritas apresenta uma *extensão composicional*, ou *solução sólida*, desde ZnS até $(Zn_{0,68}Fe_{0,32})S$. O mineral triolita, FeS, é encontrado somente em meteoritos e não contém Zn. Pode ser considerado como uma composição de membro-final nesta série binária.

Fórmula mineral a partir das porcentagens em peso dos óxidos

A maioria dos minerais, tais como os silicatos, os óxidos, os carbonatos, etc., são compostos que contêm grande quantidade de oxigênio. Por convenção, a análise desses minerais é apresentada como porcentagem de óxidos, em vez de porcentagem de elementos. A determinação das proporções dos elementos a partir dos componentes em óxidos requer alguns passos adicionais aos descritos anteriormente. O resultado final é a determinação das proporções moleculares dos óxidos, em lugar das proporções atômicas dos elementos.

A Tabela 5.5 mostra um exemplo do recálculo de uma análise de gipsita. Os componentes em óxidos determinados analiticamente e apresentados na coluna 1 são divididos pelos pesos moleculares dos óxidos correspondentes (coluna 2) para

TABELA 5.5 Cálculo atualizado de análises de gipsita, $CaSO_4{\cdot}H_2O$, e olivina, Mg_2SiO_4

Gipsita	1 Porcentagem em peso	2 Pesos moleculares	3 Proporções moleculares	4 Razões moleculares	
CaO	32,44	56,08	0,57846	1	aprox.
SO_3	46,61	80,06	0,58219	1	
H_2O	20,74	18,0	1,15222	2	
Total	99,79				

Olivina	1 Porcentagem em peso	2 Pesos moleculares	3 Proporções moleculares	4 Proporções atômicas Cátions		5 Oxigênios	6 Na base de 4 oxigênios		7 Razões atômicas
SiO_2	34,96	60,09	0,58179	Si	0,5818	1,1636	0,989		1
FeO	36,77	71,85	0,51176	Fe^{+2}	0,5118	0,5118	0,870	2,022	2
MnO	0,52	70,94	0,00733	Mn	0,0073	0,0073	0,012		
MgO	27,04	40,31	0,57080	Mg	0,6708	0,6708	1,140		
Total	99,29				2,3535				

Olivina em termos de composição de membro-final: Mg = 1,440; Fe = 0,870; Total; 2,010. Porcentagem de Mg = 56,7; porcentagem de Fe = 43,3; porcentagem de Mg_2SiO_4 = % fosterita = % Fo = 56,7%; porcentagem de Fe_2SiO_4 = % Faialita = % Fa = 43,3%.

TABELA 5.6 Cálculo atualizado de análises de piroxênio, $CaMgSi_2O_6$

	1 Porcentagem em peso	2 Proporções moleculares	3 Proporções de cátions	4 Número de oxigênios	5 Cátions na base de 6 oxigênios		6 Designação de cátion		7 Cálculo dos membros finais
SiO_2	50,38	0,8384	0,8384	1,6768	1,875	Si	1,875	2,0	MgO como $MgSiO_3$
Al_2O_3	3,01	0,0295	0,0590	0,0885	0,132 →	Al	0,125		(enstatita = En)
					↘	Al	0,007		FeO as $FeSiO_3$ (ferrossilita = Fs)
TiO_2	0,45	0,0056	0,0056	0,0112	0,012	Ti	0,012		CaO as $CaSiO_3$
Fe_2O_3	1,95	0,0122	0,0244	0,0366	0,055	Fe^{+3}	0,055	1,033	(wolastonita = Wo)
FeO	4,53	0,0630	0,0630	0,0630	0,141	Fe^{+2}	0,141	≃ 1	Usando proporções
MnO	0,09	0,0013	0,0013	0,0013	0,003	Mn	0,003		moleculares:
MgO	14,69	0,3643	0,3643	0,3643	0,815	Mg	0,815		
									MgO = 0,3644
CaO	24,32	0,4321	0,4321	0,4321	0,966	Ca	0,966	1,006	FeO = 0,0630
Na_2O	0,46	0,0074	0,0148	0,0074	0,033	Na	0,033	≃ 1	CaO = 0,4321
K_2O	0,15	0,0016	0,0032	0,0016	0,007	K	0,007		Total = 0,8595
Total	99,44			Total O = 2,6828					
									% En = 42,39
			Fator oxigênio $\frac{6}{2,6828}$ = 2,236469						%Fs = 7,33
									%Wo = 50,27

se obter às proporções moleculares (coluna 3). A partir das proporções moleculares da coluna 4, podemos ver que CaO : SO_3 : H_2O = 1:1:2. Essa composição pode ser escrita como CaO · SO_3· $2H_2O$, ou como $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. A última fórmula é a preferível, pois evita a criação de uma impressão errônea de que o mineral é composto por moléculas independentes de óxidos.

Um procedimento mais complicado é necessário no caso da análise química de um membro da série da olivina (parte inferior da Tabela 5.5). Os passos das colunas 1 a 3 são os mesmos da análise da gipsita. Na coluna 4 são listados os valores das proporções atômicas dos vários átomos, baseadas nas proporções moleculares determinadas na coluna 3. Para se chegar aos valores das colunas 4 e 5, a proporção molecular de cada elemento é multiplicada pelo número de cátions e ânions do óxido. Por exemplo, uma "molécula" de SiO_2 contribui com um Si (1 × coluna 3 = proporções atômicas dos cátions na coluna 4). Do mesmo modo, uma "molécula" de SiO_2 contribui com dois oxigênios (2 × coluna 3 = proporções atômicas de O na coluna 5). O número total de oxigênios, proveniente das proporções atômicas de cada óxido na coluna 5, é 2,3535. Neste ponto, a fórmula mineral $Mg_{0,6708}Mn_{0,0073}Fe_{0,5118}Si_{0,5818}O_{2,3535}$ foi calculada. A olivina, com a fórmula geral $(Mg,Fe)_2SiO_4$, tem quatro oxigênios (por unidade de fórmula) baseado em dados da estrutura cristalina. Para se chegar à proporção dos cátions em termos de quatro oxigênios em vez de 2,3535, deve-se multiplicar o número de cátions da coluna 4 por 1,699 (razão 4/2,3535, referida como fator oxigênio). Assim, obtém-se os números das colunas 6 e 7. (Se os oxigênios forem multiplicados por esta quantia para obter-se um número inteiro simples, então as proporções de cátions devem ser multiplicadas pela mesma quantidade para que sejam mantidas as razões corretas.) A fórmula química final para esta olivina é $(Mg_{1,14}Fe_{0,87}Mn_{0,01})SiO_4$, sendo considerados somente os algarismos significativos.

Geralmente, a composição química é expressa em termos das *composições dos membros finais*. Na olivina estes são Mg_2SiO_4, forsterita, e Fe_2SiO_4, faialita. A quantidade de forsterita (Fo) e de faialita (Fa) na composição é diretamente proporcional às proporções atômicas de Mg e de Fe, ou às proporções moleculares de MgO e de FeO, na análise. Por exemplo, (Mg/Mg + Fe) × 100 = Fo e (Fe/Fe + Mg) × 100 = Fa. Assim, têm-se Fo_{57} e Fa_{43} (ver nota de rodapé da Tabela 5.5).

Ao contrário da olivina, muitos silicatos possuem vários sítios estruturais nos quais os elementos podem ser distribuídos, ou nos quais a solução sólida pode ocorrer. Um exemplo pode ser um mineral na série diopsídio-hedenbergita dos piroxênios ($CaMgSi_2O_6$ – CaFe Si_2O_6). A Tabela 5.6 apresenta uma análise química, bem como os vários passos do recálculo, para o piroxênio, semelhante ao que foi apresentado anteriormente para a olivina. Nas análises feitas com diferentes técnicas instrumentais, o Fe^{+3} e o Fe^{+2} não podem ser diferenciados e o Fe total é expresso como FeO ou como Fe_2O_3 somente. Neste caso, ambos estão listados. A coluna 2 fornece as proporções moleculares, obtidas pela divisão das porcentagens de peso dos óxidos pelos pesos moleculares apropriados. A coluna 3 lista as proporções em cátions de cada "molécula" de

óxido, considerando o número de cátions de cada óxido (por exemplo, como há 2 Al em Al_2O_3, o número da proporção de cátions na coluna 3 é 0,0295 × 2 = 0,0590). A coluna 4 lista o número de oxigênios fornecido por cada "molécula" do óxido. Note que o Al_2O_3 contém três oxigênios por "molécula"; portanto, o valor da proporção molecular (0,0295) é multiplicado por 3. O número total de oxigênios fornecido pelas três "moléculas" de óxidos na coluna 4 é 2,6828. A partir dos dados da estrutura cristalina, os piroxênios deste tipo têm a fórmula geral $Ca(Mg,Fe)(Si,Al)_2O_6$, com seis oxigênios. A fórmula é, portanto, recalculada com base em seis oxigênios (6/2,6828). Para se chegar a isso, os valores da coluna 3 são multiplicados por 2,23647, obtendo-se os valores da coluna 5. Entretanto, as análises não fornecem informação direta sobre a localização dos elementos (ou íons) nos sítios específicos na estrutura do mineral.

Subsequentemente, os cátions são destinados a sítios atômicos específicos na estrutura do piroxênio, baseados, em parte, em seus tamanhos (ver Tabela 3.8). Se necessário, adiciona-se suficiente Al ao Si de modo que a soma Si+Al = 2,0 na coluna 6. O Al restante é adicionado à soma dos cátions de tamanho intermediário. Estes cátions (Al, Ti, Fe^{+3}, Fe^{+2}, Mn, Mg) são destinados à posição de cátions *M*1 (ver Fig. 18.16) da estrutura; a soma dos cátions no sítio *M*1 chega a 1,033, concordando com a fórmula geral $Ca(Mg,Fe)(Si,Al)_2O_6$. Os cátions maiores restantes (Ca, Na, K) são destinados à posição *M*2 da estrutura do piroxênio, e o seu total é 1,006, novamente próximo de 1,0.

As análises do piroxênio são geralmente recalculadas em termos das composições dos *membros finais*. Além do SiO_2, o piroxênio da Tabela 5.6 consiste principalmente em CaO, MgO e FeO e pode ser recalculado em termos da porcentagem dos membros finais $CaSiO_3$ (wolastonita, Wo), $MgSiO_3$ (enstatita, En) e $FeSiO_3$ (ferrossilita, Fs). Esses cálculos são apresentados na coluna 7, mostrando que as análises em porcentagem em peso podem ser reorganizadas como $Wo_{50,3}En_{42,4}Fs_{7,3}$.

Fórmula mineral para os silicatos hidratados

Os silicatos hidratados complexos, como os anfibólios, são recalculados utilizando da mesma sequência de passos descrita para a olivina e o piroxênio, mas o conteúdo de H_2O é avaliado como grupos (OH) contidos na estrutura do anfibólio. A Tabela 5.7 apresenta um exemplo de uma análise de anfibólio (actinolita). A fórmula geral da actinolita é $Ca_2(Mg,Fe)_5Si_8O_{22}(OH)_2$. A coluna 1 lista a porcentagem em peso para H_2O (+) e H_2O(−). A H_2O (+) é considerada parte da estrutura do anfibólio, mas a H_2O (−) não o é, e, portanto, é negligenciada nos cálculos subsequentes (ver nota de rodapé da Tabela 5.7). A coluna 2 contém as proporções moleculares, a coluna 3 as proporções de cátions e a coluna 4 fornece a contribuição total de (O, OH) para cada "molécula" da coluna 2. Um anfibólio tem 24 (O + OH) e a soma da coluna 4 (2,8301) dividida por 24 fornece a razão pela qual a análise inteira deve ser multiplicada para se chegar na base de 24 (O, OH). A coluna 3 é então multiplicada pelo fator 8,4803, resultando na coluna 5, na base 24 (O, OH).

Para distribuir os vários íons entre os sítios estruturais, uma fórmula ideal é usada como guia, além de se considerar os tamanhos dos íons. Para os anfibólios, em geral, o Si é menor que 8,0 e o Al é adicionado para que (Si, Al) seja

TABELA 5.7 Cálculo atualizado de análises de um anfibólio, $Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$

	1 Porcentagem em peso	2 Proporções moleculares	3 Número de cátions	4 Número total de (O, OH)	5 Cátions na base de 24 (O, OH)		6 Cátions na base de 23 (O, OH)
SiO_2	56,16	0,9346	0,9346	1,8692	7,926	7,958	7,931
Al_2O_3	0,20	0,0019	0,0038	0,0057	0,032	≈ 8	0,032
Fe_2O_3	1,81	0,0113	0,0226	0,0339	0,192		0,192
FeO	6,32	0,0880	0,0880	0,0880	0,746	5,111 ≈ 5	0,747
MgO	19,84	0,4921	0,4921	0,4921	4,173		4,176
MnO	2,30	0,0324	0,0324	0,0324	0,275		0,275
CaO	9,34	0,1665	0,1665	0,1665	1,412	2,068	1,413
Na_2O	1,30	0,0210	0,0420	0,0210	0,356	≈ 2	0,356
K_2O	0,14	0,0015	0,0030	0,0015	0,025		0,025
$H_2O(+)$	2,15	0,1198	0,2396	0,1198	2,032	≈ 2	
$H_2O(-)$*	0,48	–		–			
Total	100,05			2,8301			

$$\frac{24}{2,8301} = 8,4803;\ 2,8301 - 0,1198 = 2,7103;\ \frac{23}{2,7103} = 8,4861$$

* Este H_2O é fracamente ligado à amostra carregada e é removido pela secagem a baixa temperatura. Assume-se que seja absorvido a partir da atmosfera, não estruturalmente ligado.

igual a 8,0. O Al restante, se houver, é adicionado ao grupo dos cátions imediatamente abaixo, que consiste nos cátions de tamanhos intermediários Fe^{+3}, Fe^{+2} e Mg^{+2} (cátions de tamanhos similares, Tabela 3.8). O total para este grupo é 5,111, próximo de 5,0, e o total para os cátions de tamanhos grandes restantes é 2,068, próximo de 2,0. Os cátions de tamanhos intermediários ocupam os sítios *M*1, *M*2 e *M*3 na estrutura do anfibólio e os cátions ainda maiores ocupam o sítio *M*4 (ver a Fig. 18.22). O Mn pode ser distribuído entre *M*1, *M*2 e *M*3, bem como *M*4, porque o seu tamanho iônico fica entre o do Ca^{+2} e o do Mg^{+2}. O conteúdo de (OH) fica em torno de 2. A análise recalculada tem agora a forma geral $(Ca, Na, Mn)_2(Fe,Mg)_5(Si,Al)_8O_{22}(OH)_2$.

As análises instrumentais dos minerais hidratados, tais como anfibólios, não fornecem informações sobre o estado de oxidação dos íons (Fe^{+2} ou Fe^{+3}, por exemplo), ou sobre a presença de água estrutural. Estes resultados analíticos anidros são frequentemente recalculados em uma base anidra. Para a análise da Tabela 5.7, a base anidra pode ser 23 oxigênios, substituindo dois $(OH)^-$ por um O^{-2}. Estes resultados estão na coluna 6 e são similares aos calculados na coluna 5. Embora esteja incorreto em termos da estrutura do anfibólio, isto permite a comparação com resultados analíticos nos quais H_2O não é determinada.

Exemplos adicionais de recálculos de análises de minerais acompanhados por exercícios são apresentados em Klein, 2008, *Minerals and Rocks* (ver referência completa no final do capítulo).

FIGURA 5.10 Representações gráficas de composições químicas na forma de diagramas lineares de barras. (a) Composição da cianita, Al_2SiO_5, em porcentagem em peso dos óxidos. (b) Cianita em termos da porcentagem molecular dos óxidos. (c) Análises de esfalerita da Tabela 5.4 em termos da porcentagem atômica de Zn e Fe. (d) Série de solução sólida completa da olivina e composição da olivina da Tabela 5.5 em termos da porcentagem molecular de forsterira (Fo) e faialita (Fa).

Representação gráfica da fórmula mineral

Diagramas lineares ou de barras

A forma gráfica é, geralmente, muito útil para a representação da variabilidade composicional, porque a maioria dos minerais tem solução sólida parcial ou completa. (Este assunto é extensivamente abordado no módulo I do CD-ROM sob o título "Graphical Representation of Mineral Chemistry"). O primeiro passo é escolher os componentes químicos relevantes da composição mineral para comporem o gráfico. Eles são, geralmente, os componentes principais do mineral. Por exemplo, o mineral cianita, Al_2SiO_5, é conhecido por ter uma composição essencialmente pura. Isso determina a escolha do Al_2O_3 e do SiO_2 como os dois componentes finais de um gráfico linear. Um extremo representa 100% Al_2O_3 (= 0% SiO_2) e o outro 100% SiO_2 (= 0% Al_2O_3). Uma análise química da cianita mostra Al_2O_3 = 62,91% e SiO_2 = 37,08%. Isso pode ser diretamente representado em um gráfico, se o gráfico for construído em termos da porcentagem em peso dos óxidos (Fig. 5.10a). A fórmula química que fornece informações diretas sobre as proporções atômicas dos elementos ou as proporções moleculares dos componentes, pode ser usada também para a representação gráfica das composições. A fórmula da cianita pode ser escrita como $1Al_2O_3 + 1SiO_2 = 1Al_2SiO_5$ e pode ser expressa em termos das proporções moleculares dos óxidos componentes Al_2O_3 e SiO_2. Isto é apresentado na Fig. 5.10b.

As análises da esfalerita recalculadas na Tabela 5.4 são apresentadas graficamente (Fig. 5.10c) em termos dos dois membros finais, ZnS e FeS. As composições intermediárias podem ser obtidas diretamente a partir da razão Zn:Fe na última linha da Tabela 5.4. A esfalerita mostra uma série de solução sólida parcial do ZnS ao $Zn_{0,676}Fe_{0,324}S$, o que é apresentado pelo sombreamento no gráfico. A troilita, FeS, por outro lado, não incorpora Zn e deve aparecer como um ponto no diagrama de barra correspondendo a Fe = 100%, indicando a ausência total de Zn. O gráfico mostra que entre a troilita e a esfalerita mais rica em Fe existe uma região na qual não são encontradas composições de esfaleritas mais ricas em Fe.

Nas análises de olivina (Tabela 5.5), as porcentagens moleculares de MgO e FeO podem ser também expressas como Mg_2SiO_4 (Fo) e Fe_2SiO_4 (Fa), as duas composições dos membros finais da série de solução sólida da olivina. Para a olivina existe uma série completa de solução sólida entre Fo e Fa. Consequentemente, existe um sombreamento contínuo ao

longo de todo o campo composicional (Fig. 5.10d) além do ponto da composição específica da olivina da Tabela 5.5. Diagramas lineares deste tipo constituem o eixo horizontal em *diagramas de variação* que relacionam as mudanças nas propriedades físicas a variações na composição (ver Fig. 2.16). Barras de composição são também o eixo horizontal em diagramas de temperatura-composição (ver Figs. 11.6, 11.7 e 11.8).

Diagramas triangulares

Análises minerais podem ser muito complexas e tipicamente sugerem a ocorrência de substituição de vários elementos no mesmo sítio atômico da estrutura. Para representar a variação de três componentes em vez de somente dois, usa-se o *diagrama triangular.** Os diagramas triangulares são basicamente três diagramas lineares combinados que compartilham componentes. Por exemplo, a Figura 5.11a lista os nomes dos minerais, as fórmulas e as composições em termos das porcentagens em peso dos óxidos para os dois membros finais da série dos ortopiroxênios, enstatita e ferrossilita, e os dois membros finais da série da olivina, forsterita e faialita. Esses minerais contêm três componentes químicos principais (MgO, FeO e SiO_2). Há duas escolhas para esta representação triangular, com base em porcentagens em peso, ou com base em proporções relativas dos cátions da fórmula.

Para uma representação em porcentagem em peso os vértices do triângulo são marcados como 100% em peso SiO_2, 100% em peso MgO e 100% em peso FeO (Fig. 5.11b). Os quatro minerais podem ser representados porque contêm somente esses três óxidos como componentes. Enstatita e ferrossilita contêm 40,16 e 57,30% em peso MgO, respectivamente. A escala de MgO estende-se de 0 a 100% no lado esquerdo do triângulo, e é ao longo desse lado que os valores de MgO são colocados diretamente. Ambos os minerais não contêm FeO, portanto eles se situam na aresta diretamente entre SiO_2 e MgO. O lado direito do triângulo estende-se de 100% SiO_2 a 100% FeO, com FeO (de 0 a 100%) crescendo ao longo do lado direito do topo para a base. Ao longo desse lado situam-se as composições dos membros finais ricos em Fe (apresentados na Fig. 5.11a) com base nos valores das porcentagens em peso de FeO. Os membros finais de ambas as séries são ligados por linhas tracejadas para definir as localizações onde se situam as composições intermediárias. As duas linhas não são exatamente paralelas devido a leves diferenças no conteúdo de MgO (57,30 − 40,16 = 17,14% em peso) e de FeO (70,51 − 54,46 = 16,05% em peso) das composições dos membros finais magnesianos e ferrosos. A construção final do diagrama, em porcentagem em peso, é facilitada *se* os valores em porcentagem em peso são disponíveis.

Na Fig. 5.11c, os elementos Si, Mg e Fe são escolhidos para os vértices. Para representar os quatro minerais em termos das proporções de cátions, seria de se esperar que cada uma das análises minerais devesse ser recalculada a partir da porcentagem de peso para a proporção de cátions, via proporção molecular, como é mostrado nas Tabelas 5.6 e 5.7 para dois diferentes silicatos. Esse é o procedimento correto para

Componente *enstatita*	$MgSiO_3$ Porcentagem em peso	Componente *ferrossilita*	$FeSiO_3$ Porcentagem em peso
SiO_2	59,84	SiO_2	45,54
MgO	40,16	FeO	54,46
Total	100,00	Total	100,00

Componente *forsterita*	Mg_2SiO_4 Porcentagem em peso	Componente *faialita*	Fe_2SiO_4 Porcentagem em peso
SiO_2	42,70	SiO_2	29,49
MgO	57,30	FeO	70,51
Total	100,00	Total	100,00

(*a*)

(*b*)

(*c*)

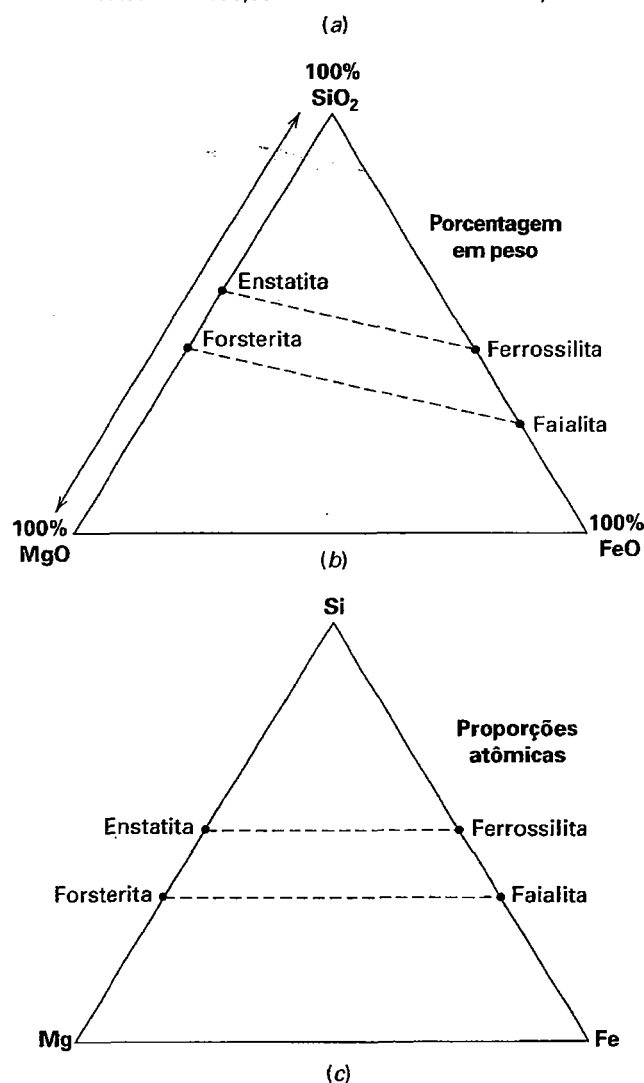



FIGURA 5.11 Representação das variações composicionais binárias de silicatos em diagramas triangulares para o sistema Mg-Fe-Si e MgO-FeO-SiO_2.

* N. de R. T.: Papel gráfico de coordenadas triangulares, papel especial para confecção destes diagramas disponível comercialmente por Keuffel e Esser Company.

composições minerais complexas. Para as composições de membros finais simples cujas fórmulas exatas são conhecidas, isso não é necessário.

A enstatita contém um átomo (ou íon) de Mg e de Si por fórmula. A mesma razão se aplica para a ferrossilita, com um Fe e um Si. Em outras palavras, a enstatita contém um Mg sobre um total de dois cátions (Mg + Si = 2), ou a enstatita tem 50% Mg e 50% Si. O mesmo ocorre na ferrossilita, com um Si e um Fe. Assim, a enstatita se posiciona no meio do lado Mg-Si do triângulo e a ferrossilita na mesma posição no lado Fe-Si. Estas posições são ligadas por uma linha tracejada paralela à base do triângulo.

Na série da olivina, a forsterita contém dois Mg e um Si, de um total de três cátions (2 + 1 = 3 em 3 = 66,7%) e a faialita contém dois Fe e um Si, também um total de três cátions. Isto significa que a composição da forsterita deve ficar no lado Mg-Si do triângulo, a dois terços em direção ao Mg, e que a composição da faialita é equivalente no lado Fe-Si. A forsterita se posiciona a 66,7% de FeO e 33,3% de SiO_2. Estes dois pontos composicionais são conectados por uma linha pontilhada, que também é paralela à base do triângulo, e, portanto, é também paralela à linha das composições intermediárias na série dos ortopiroxênios.

Um diagrama da porcentagem em peso, como na Fig. 5.11b, é usado geralmente para a representação das composições de rochas e minerais em rochas ígneas, já que o pesquisador está interessado principalmente nas possíveis mudanças na composição da fusão a partir da qual uma rocha ígnea se formou. Entretanto, mineralogistas e petrólogos que trabalham com rochas sedimentares e metamórficas preferem a representação atômica. Tais diagramas são especialmente fáceis de construir se as fórmulas dos membros finais são conhecidas.

Uma composição mineral mais complexa, a do piroxênio, é apresentada na Tabela 5.6. Essa análise foi recalculada em termos dos três componentes, $CaSiO_3$ (wolastonita, Wo), $MgSiO_3$ (enstatita, En) e $FeSiO_3$ (ferrossilita, Fs), usados como vértices de um diagrama triangular (Fig. 5.12). As razões entre estes três componentes são as mesmas que seriam para CaO, MgO e FeO (estes dois conjuntos de componentes alternados são completamente intercambiáveis). Qualquer composição de piroxênio que envolva somente dois dos três componentes se posicionará ao longo de um dos lados do triângulo, procedimento idêntico ao dos gráficos de barras da Fig. 5.10. Por exemplo, o diopsídio, $CaMgSiO_3$, posiciona-se na metade do lado esquerdo do triângulo: 1 $CaSiO_3$ + 1 $MgSiO_3$ = 1 $CaMgSi_2O_6$, ou a 50% de cada componente. Do mesmo modo, a hedenbergita, $CaFeSi_2O_6$, posiciona-se na metade do lado direito a 1 $CaSiO_3$ + 1 $FeSiO_3$ = 1 $CaFeSi_2O_6$. As composições ao longo do lado inferior não contêm $CaSiO_3$ e são expressas, em geral, como $(MgFe)SiO_3$. Uma composição específica possível ao longo desse lado é $(Fe_{0,80}\,Mg_{0,20})SiO_3$, que é também escrita como 80% molecular de ferrossilita (Fs) e 20% molecular de enstatita (En) e posiciona-se próximo de $FeSiO_3$ no lado inferior, como mostra a Fig. 5.12.

Uma composição mais geral de piroxênio, contendo os três componentes pode ser expressa como $Wo_{45}En_{20}Fs_{35}$. Isto é a "abreviatura" de um piroxênio que contém 45% molecular de CaO (Wo), 20% molecular de MgO (En) e 35% molecular de FeO (Fs). Observar que a união En-Wo (na Fig. 5.12) representa a porcentagem de Fs, e da mesma forma, a união En-Fs representa a porcentagem de Wo e Wo-Fs representa a porcentagem de En. A distância entre o vértice e o lado oposto do triângulo é graduada em linhas "%" indo de 100% no vértice até 0% ao longo da aresta. Por exemplo, o vértice $CaSiO_3$ representa 100% de $CaSiO_3$ e as linhas horizontais entre esse vértice e a base do triângulo marcam a passagem de 100% a 0% de $CaSiO_3$. Para representar a composição $Wo_{45}En_{20}Fs_{35}$, localize inicialmente a linha Wo_{45} (marcada na Fig. 5.12), e depois localize a linha En_{20} (também marcada) para então encontrar a intersecção destas linhas. Isso pode ser verificado uma vez que a intersecção das linhas Wo_{45} e En_{20} será sobre a linha Fs_{35}. Se houver um erro, as linhas não se interceptarão. A posição da composição $Wo_{50}En_{43}Fs_7$, da Tabela 5.6, também aparece na Fig. 5.12.

Assim como os gráficos lineares, os diagramas triangulares são usados frequentemente para representar a extensão da solução sólida nos minerais. A série da olivina $(Mg,Fe)_2SiO_4$ e a série dos ortopiroxênios $(Mg,Fe)SiO_3$, ambas mostrando uma solução sólida completa entre as composições dos membros finais, é apresentada pelas barras sombreadas no diagrama SiO_2 – MgO – FeO (Fig. 5.13). O SiO_2 (quartzo e seus polimorfos) não apresenta substituição em termos de FeO e MgO e aparece como um ponto, indicando que a sua é composição constante. A ilustração que abre este capítulo mostra a extensão da solução sólida entre os feldspatos mais comuns em alta temperatura.

Representação triangular de mais de três componentes

Os diagramas triangulares limitam a representação a apenas três componentes, que podem ser elementos simples, óxidos compostos ou componentes mais complexos, como é expresso pela fórmula mineral. Para representar mais de três componentes em um triângulo, alguns componentes são geralmente combinados e alguns podem não ser considerados na representação gráfica. Por exemplo, para representar a composição dos carbonatos no sistema CaO – MgO – FeO – MnO – CO_2, o número possível de variáveis composicionais deve ser reduzido. Como todos os carbonatos contêm CO_2, nenhuma informação adicional é obtida quando este composto é usado para evidenciar pequenas variações de CO_2. Portanto, o CO_2 é ignorado na representação gráfica. Como o Fe^{+2} e o Mg^{+2} se substituem facilmente na estrutura dos carbonatos e como o Mn^{+2} é tipicamente bem menos abundante que o Fe^{+2} na maioria dos ambientes, o FeO e o MnO são combinados. Isso deixa três componentes, CaO, MgO e (FeO+MnO). A Fig. 5.14 mostra a série de solução sólida completa (barra sombreada) que existe entre a magnesita, $MgCO_3$ e a siderita + rodocrosita, $FeCO_3$ + $MnCO_3$. A extensão completa desta série é bem documentada (ver também Fig. 17.5). O diagrama também mostra a série quase completa entre a dolomita, $CaMg(CO_3)_2$ e a anquerita, $CaFe(CO_3)_2$ + kutnahorita, $CaMn(CO_3)_2$. A calcita, $CaCO_3$, apresenta uma substituição

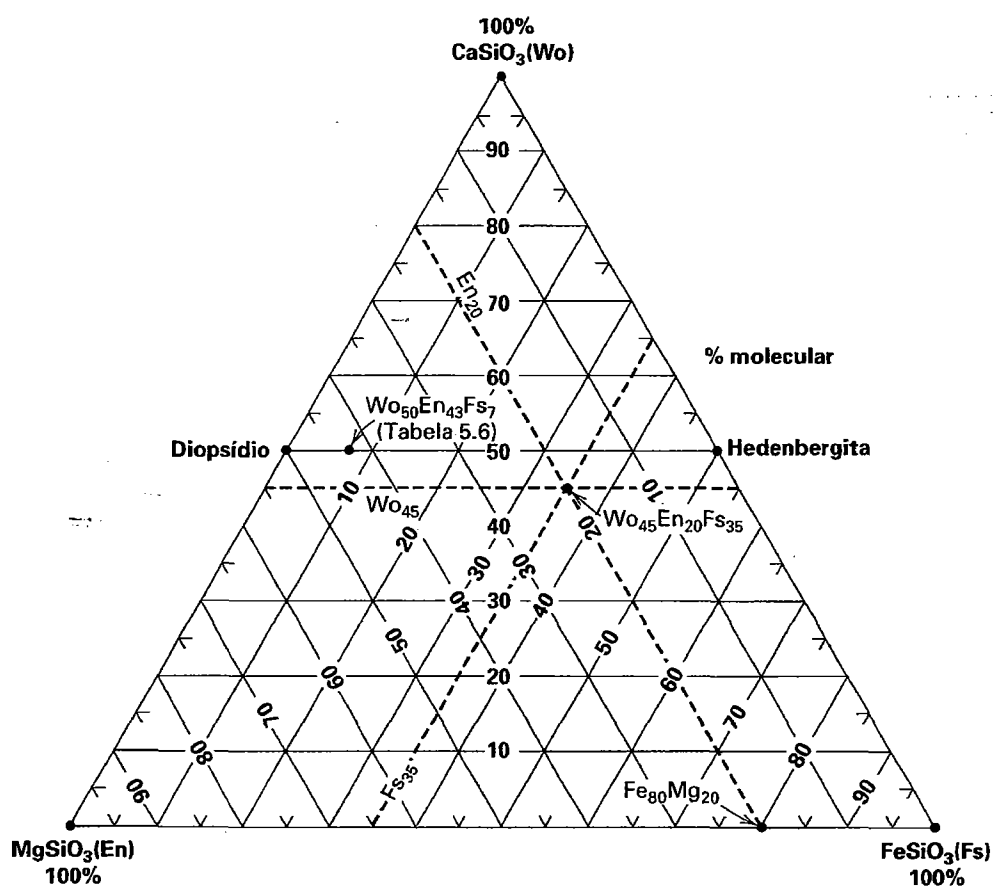



FIGURA 5.12 Representação de composições minerais com três componentes em diagrama triangular. As composições específicas representadas são de silicatos da família dos piroxênios.

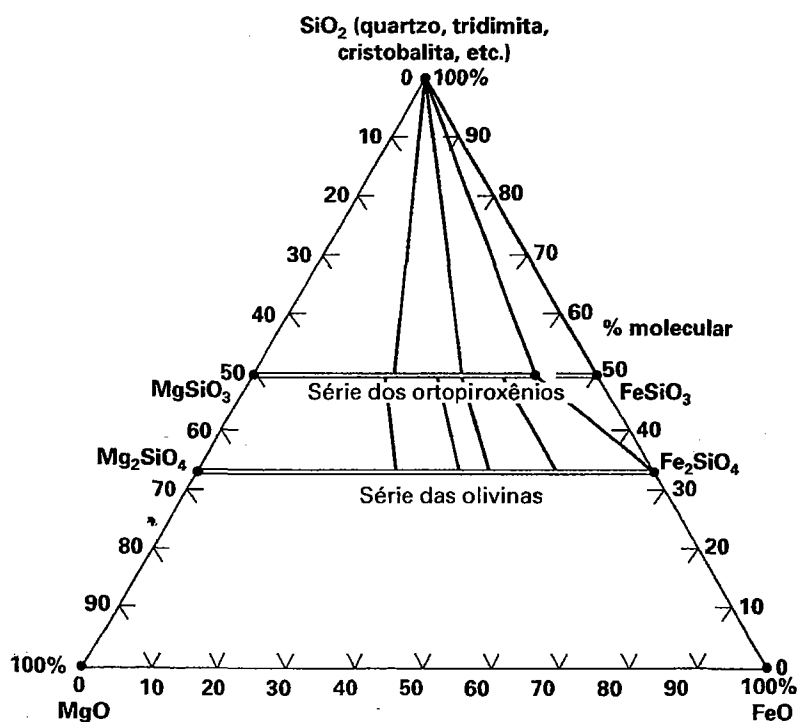



FIGURA 5.13 Representação triangular, em termos da porcentagem molecular, de minerais do sistema químico MgO-FeO-SiO_2. As séries da olivina e do ortopiroxênio apresentam uma série completa de solução sólida entre os membros finais Mg e Fe, como mostram as barras sombreadas contínuas. As linhas que ligam SiO_2 às várias composições de piroxênio e entre as composições dos ortopiroxênios e da olivina são *linhas de união*; elas ligam minerais coexistentes nas rochas. O triângulo delineia a coexistência entre cristobalita-ortopiroxênio (Fs_{83})-faialita.

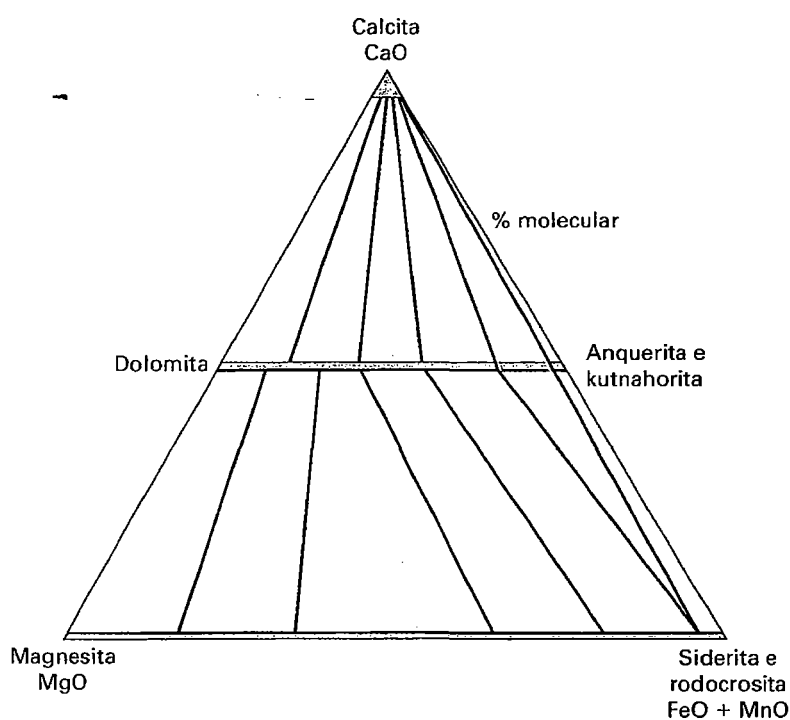



FIGURA 5.14 Composições dos carbonatos no sistema CaO-MgO-FeO-MnO-CO_2. O componente CO_2 não é considerado neste diagrama. (FeO + MnO) formam um componente combinado. Existe uma série de solução sólida completa entre a dolomita, $CaMg(CO_3)_2$, e a anquerita, $CaFe(CO_3)_2$ e entre a magnesita, $MgCO_3$, e a siderita $FeCO_3$ (barras sombreadas). Linhas de união ligam possíveis membros coexistentes dos carbonatos. O triângulo de três minerais representa a coexistência de calcita-anquerita-siderita.

iônica muito limitada de Mg, Fe e Mn, que é representada pela área sombreada restrita no topo do diagrama. Linhas de união mostram a coexistência de magnesita-dolomita, calcita-dolomita e calcita-anquerita-dolomita no triângulo. Esta assembleia de três minerais é encontrada em formações ferríferas bandadas do Pré-Cambriano. Uma discussão adicional sobre os procedimentos de representação de composições minerais em diagramas triangulares e exercícios sobre a representação gráfica das composições minerais são encontrados em Klein (2008). (O módulo I do CD-ROM aborda amplamente esses procedimentos sob o título "Graphical Representation of Mineral Chemistry".)

Referências e leituras adicionais

Clarke, F. W., and H. S. Washington. 1924. *The composition of Earth's crust.* U.S. Geological Survey Professional Paper 127.

Hemley, R., and D. Mao (editors). 1999. *Ultrahigh pressure mineralogy. Reviews in Mineralogy* 37. Mineralogical Society of America, Washington D. C.

Klein, C. 2008. *Minerals and rocks: Exercises in crystal and mineral chemistry, crystallography, X-ray powder diffraction, mineral and rock identification, and ore mineralogy.* 3rd ed. Wiley, New York.

Mao, W. L. et al. 2004. Ferromagnesian postperovskite silicates in the D layer of the Earth. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 101: 15867–69.

Murakami, M. et al. 2004. Post-perovskite phase transition in $MgSiO_3$. *Science* 304:855–858.

Navrotsky, A. 1994. *Physics and chemistry of earth materials.* Cambridge University Press, New York.

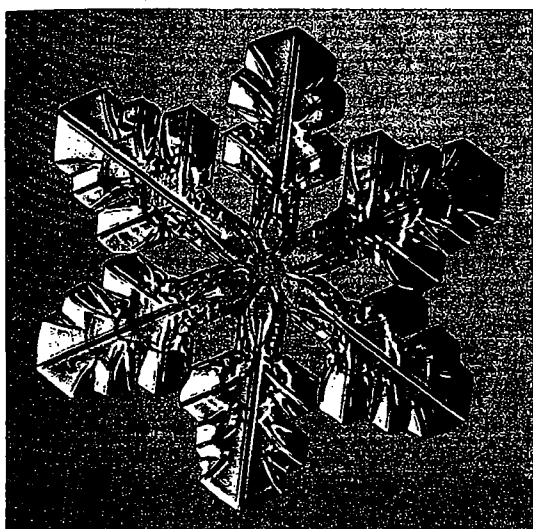
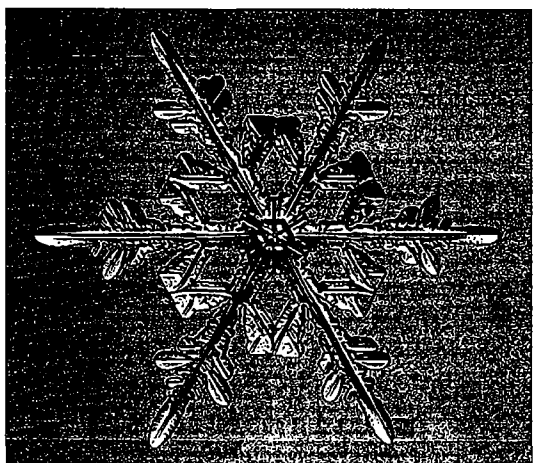
Papike, J. J. (Editor). 1998. *Planetary Materials, Reviews in mineralogy and geochemistry* 26. Mineralogical Society of America, Washington D.C.

Taylor, S. R., and S. M. McLennan. 1985. *The Continental crust: Its composition and evolution.* Blackwell Scientific.

Smyth, J. R., and D. L. Bish. 1988. *Crystal structures and cation sites of the rock-forming minerals.* Allen & Unwin, Boston.

CAPÍTULO

6

Cristalografia: A Simetria Externa dos Minerais

Delicada forma externa (morfologia) de dois cristais de gelo observados ao microscópio. Ambos mostram delicados padrões ramificados que refletem claramente a simetria hexagonal (fotografias por cortesia do Dr. Kenneth Libbrecht, California Institute of Technology; usadas sob permissão).

"... A principal característica da simetria dos cristais é a repetição ordenada. De fato, a geometria dos cristais é a geometria da ordem."
Martin J. Buerger, 1971.

"... As maiores formas de beleza são a ordem, a simetria e a exatidão..."
Aristóteles, 384 a.C. – 322 a.C.

Os vistosos espécimes minerais encontrados nos museus do mundo todo geralmente têm como característica a forma externa espetacularmente bem desenvolvida (Fig. 6.1). Essa forma externa é a expressão visível de uma "*extensa ordem interna tridimensional*". Essa ordem interna (ver o Capítulo 7) consiste em íons ou grupos de átomos que se repetem em intervalos regulares por todo o mineral. Esses arranjos geométricos ordenados resultam em uma simetria interna inerente que se expressa na forma externa. A simetria trata da repetição de objetos, por meio de rotação, reflexão, inversão e translação. A simetria é fundamental e extensiva a todos os tipos de compostos químicos (Fig. 6.2).

O estudo da forma externa e do arranjo atômico interno dos sólidos cristalinos e os princípios que governam seu crescimento, forma externa e estrutura interna são denominados *cristalografia* (ver Capítulo 1). O presente capítulo fornece um panorama geral dos aspectos cristalográficos mais importantes que são expressos pela morfologia externa dos cristais. Essa discussão acerca da *simetria externa* (também conhecida como *simetria morfológica*) é anterior à dos aspectos da estrutura

FIGURA 6.1 Fotografia de um cubo de fluorita disposto sobre cubos de galena, da Mina Nicolai, Dal'Negorsk, Rússia. Este espécime tem 7,6 cm de altura (fotografia cortesia de Stuart & Donna Wilensky, Wilensky Fine Minerals, Wutsboro, New York).

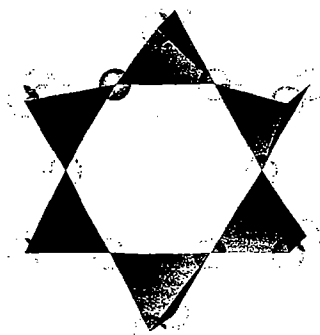
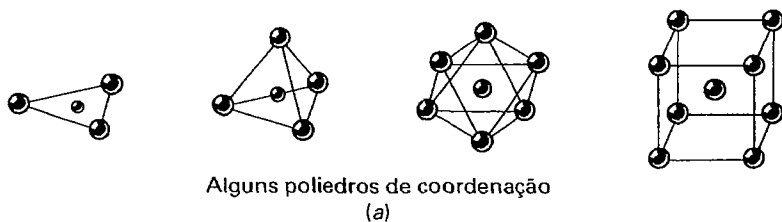
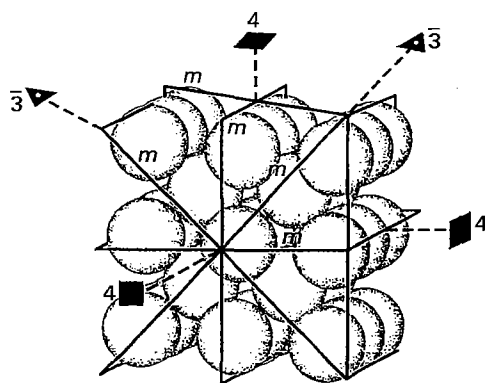



FIGURA 6.2 A simetria na química.
(a) Vários elementos de simetria em alguns exemplos de poliedros de coordenação regular (ver também a Fig. 4.4). (b) Um anel de (Si_6O_{18}) com simetria hexagonal rotacional na estrutura do berilo, $Be_3Al_2Si_6O_{18}$. (c) Uma ilustração da estrutura atômica do ferro metálico. Os átomos de ferro estão organizados em um empacotamento de cubo *centrado. Essa estrutura cúbica tem* muitos elementos de simetria; apenas parte deles é mostrada pela ilustração. (d) Três diferentes moléculas orgânicas com variados conteúdos de simetria inerentes. (Utilizado sob permissão do autor, a partir de Bernal, I.W.C. Hamilton e J.S. Ricci. 1972. *Symmetry: A stereoscopic guide for chemists.* W.H. Freeman and Co., New York, sob permissão.)

interna, pois em princípio é mais simples localizar elementos de simetria em objetos físicos (como cristais reais ou modelos de estruturas cristalinas de madeira) do que em padrões representando estruturas internas. A compreensão dos conceitos da cristalografia requer uma compreensão da simetria.

Simetria

A simetria pode ser vista no mundo ao nosso redor. As flores e folhas das plantas comumente exibem simetria na sua forma externa. As pessoas e animais têm simetria bilateral, e a perfeição de tal simetria conduz à "atratividade facial", que tem significado genético (ver Quadro 6.1). Exemplos de simetria na arquitetura são muito comuns, especialmente a simetria bilateral da arquitetura grega e romana (ver Quadro 6.1).

A simetria externa é uma expressão da infinita repetição dos blocos constitutivos regulares que existem nos minerais. A *ordem interna tridimensional* de um cristal pode ser pensada como um *motivo** (uma unidade singular, como um íon ou átomo, ou uma unidade – padrão, como um grupo de átomos) repetido regularmente como um arranjo de pontos no espaço. Cada motivo tem um ambiente idêntico em relação a cada um dos motivos repetidos. O espaçamento entre os motivos representa o componente translacional do arranjo regular, e será discutido com mais detalhe no Capítulo 7. Um arranjo simples e ordenado de um motivo em duas dimensões é mostrado na Fig. 6.3, onde a vírgula é um motivo que se repete no espaço. Nos cristais, os motivos podem ser as moléculas de H_2O (como na neve), os grupos aniônicos como $(CO_3)^{-2}$ ou $(SiO_4)^{+4}$; os cátions, como Ca^{+2} ou Mg^{+2} e átomos, como o Cu, além de combinações entre estes. Quando os poliedros se combinam, o resultado é um arranjo regular (ordenado). Por exemplo, uma combinação de grupos triangulares de $(CO_3)^{-2}$ com íons Ca^{+2} manifesta-se na forma romboédrica da calcita, $CaCO_3$ (Fig. 6.4).

O primeiro cientista a demonstrar que a forma externa (morfologia) de um mineral bem desenvolvido é a expressão de sua ordem interna foi René-Just Haüy (1732 – 1822). A concepção de Haüy era de que "moléculas integrais" são empilhadas de modo regular para adquirir as várias formas que comumente se desenvolvem (ver Fig. 6.5; ver também Fig. 1.14). Haüy cunhou o termo *molécule*, que precedeu o moderno conceito de **cela unitária**.

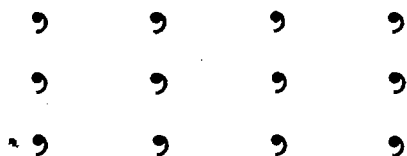



FIGURA 6.3 Ordem bidimensional. A vírgula é o motivo que se repete regularmente, para formar o padrão completo.

* N. de R.T.: Também denominado "motivo fundamental" ou "base material" (Chvátal, M. 2007. *Mineralogia para principiantes. Cristalografia*. São Paulo: Ed. da Sociedade Brasileira de Geologia).

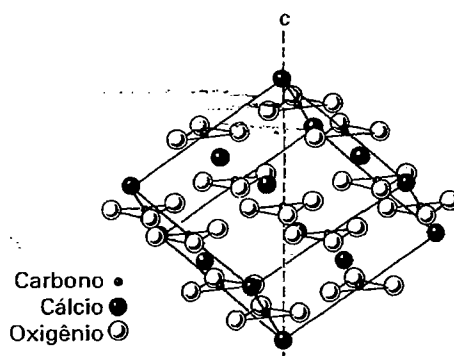



FIGURA 6.4 Estrutura atômica da calcita, $CaCO_3$. O aspecto externo da cela unitária tem forma romboédrica. Os locais do carbono, cálcio e oxigênio são representados como esferas. O grupo carbonato $(CO_3)^{-2}$ tem a forma de um triângulo equilátero com o carbono no centro e com oxigênio nos três vértices (**N.C.** = 3). Os íons cálcio e os grupos carbonato são as unidades-motivo da estrutura e *c* representa um eixo em torno do qual os motivos são repetidos.

Uma **cela unitária** é a menor parte de uma estrutura (ou de um padrão) que pode ser repetido infinitamente para gerar a estrutura inteira (ou para gerar um padrão completo).

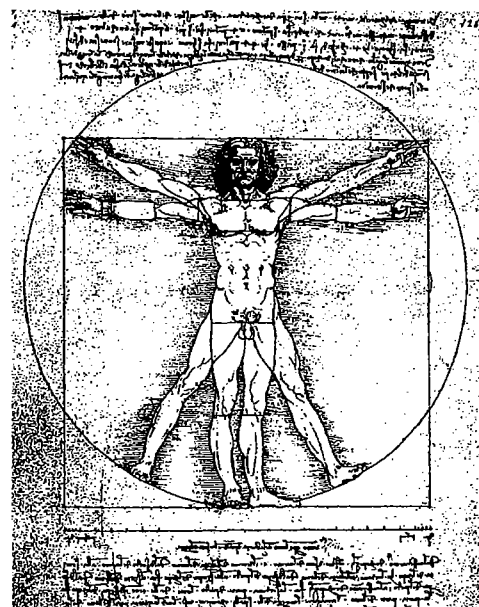
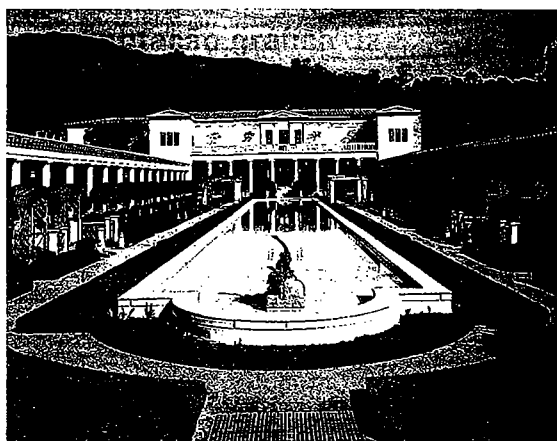
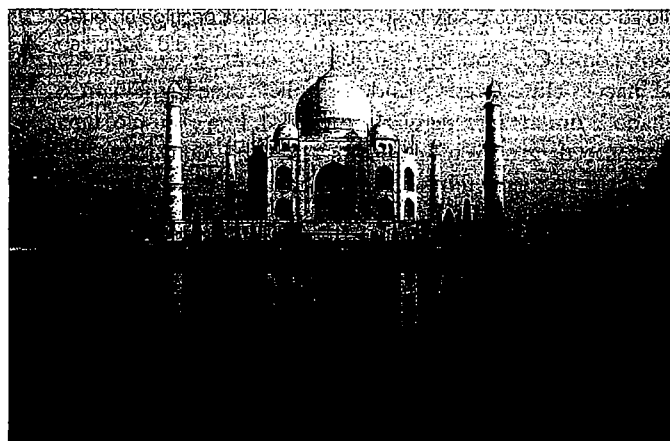
Como os cristais são formados pela repetição regular em três dimensões de uma cela unitária, as superfícies limitantes (planos externos), que são conhecidos como as *faces* de um cristal, dependem em parte da forma da unidade. (Elas também dependem das condições sob as quais o cristal cresceu.) Se uma cela unitária cúbica é repetida em três dimensões para formar um cristal com *n* unidades ao longo de cada aresta, o resultado será um cubo maior contendo *n* unidades (Fig. 6.5a). Com um mecanismo similar de repetição ordenada, poderão resultar diferentes formas, como cubos distorcidos, octaedro e dodecaedro, mostrados na Fig. 6.5. As formas octaédrica e dodecaédrica são comuns em muitos cristais, mas como as dimensões da cela unitária são da ordem de angstroms (10^{-10} m), os degraus mostrados na Fig. 6.5c não são visíveis a olho nu, resultando em faces que aparecem como superfícies lisas, planas.

Em uma determinada estrutura interna, um número limitado de planos limitará o cristal, e apenas um número de faces comparativamente pequeno será comumente formado. Para determinar os tipos de faces que podem se desenvolver em um cristal, o retículo cristalino interno deve também ser levado em consideração, pois ele representa a repetição ordenada de uma cela unitária.

Um **retículo cristalino** é um padrão imaginário de pontos (ou nós) no qual cada ponto (ou nó) tem um ambiente idêntico àquele de qualquer outro ponto (ou nó) do padrão. Um retículo cristalino não tem uma origem específica, podendo ser deslocado paralelamente a si mesmo.

QUADRO 6.1 Simetria bilateral no ser humano e na arquitetura

O famoso desenho de Leonardo da Vinci mostra as proporções do corpo humano e destaca sua simetria bilateral. Atualmente, acredita-se que a simetria do corpo humano é um parâmetro de seleção sexual: quanto mais simétrico um corpo, mais atraente ele será para um parceiro (R. Thornhill e S.W. Gangestad, 1994, Human fluctuating asymmetry and sexual behavior, *Psychological Science*, v. 5, p. 297-302). A face humana contém a mesma simetria espelhada que o corpo em si, e considera-se que a simetria facial humana esteja também ligada à atratividade. R. Thornhill e S.W. Gangestad, 1999, discutem esse assunto em seu artigo "Facial Attractiveness", publicado em *Trends in Cognitive Sciences*, vol. 3, p. 452-460. Eles afirmam que "quando membros de uma espécie escolhem parceiros potenciais levando em consideração sua aparência física, como fazem os humanos, uma hipótese de trabalho razoável é a de que a escolha reflita adaptações com objetivos específicos em resposta a determinadas pistas que tiveram valor para o acasalamento na história evolutiva". Esses mesmos autores revisam vários estudos que mostram que as pessoas com faces mais simétricas são geralmente qualificadas como mais atraentes, mesmo que a simetria das faces não seja na verdade perfeita.

A simetria bilateral é também comum em prédios de muitas culturas. Exemplos mostrados aqui são: (a) O Museu J. Paul Getty em Malibu, Califórnia. É uma reconstrução e adaptação, feita em 1974, da antiga cidade romana Villa dei Papiri, em Herculano, que foi soterrada pela erupção do Monte Vesúvio em 79 d.C. Trata-se de um edifício altamente simétrico, com as plantas do entorno salientando também a simetria bilateral. (b) O Taj Mahal, em Agra, Índia, construído entre 1630 e 1648 pelo imperador mongol Shah Jahan em memória de sua esposa, que faleceu em 1629. A fotografia mostra mais do que simetria bilateral, devido à reflexão adicional causada pelo lago defronte ao palácio.

Leonardo da Vinci, 1452-1519, Schema delle proporzioni de corpo umano.

(a) O Museu J. Paul Getty, Malibu, Califórnia. Fotografia de Jack Ross, usada com permissão.

(b) O Taj Mahal, Agra, Uttar Pradesh, Índia. Fotografia de Wolfgang Kaehler, usada com permissão.

As faces que têm mais probabilidade de se desenvolverem são paralelas aos planos do retículo cristalino que têm alta densidade de **pontos reticulares** (ou *nós*). A frequência com a qual uma determinada face ocorre é grosseiramente proporcional ao número de nós que ela contém no retículo: quanto maior o número de nós mais comum será a face, como ilustra a Fig. 6.6. Essa lei, conhecida como **lei de Bravais**, é geralmente confirmada por observações. (Exceções a essa lei foram apontadas por Donnay e Harker em 1937.)

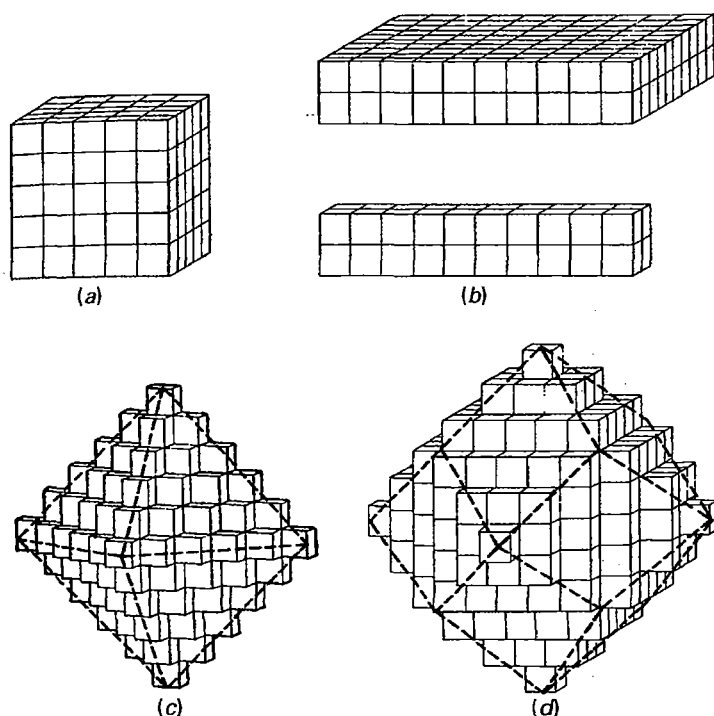



FIGURA 6.5 Diferentes formas externas produzidas pelo empilhamento sistemático de celas unitárias quadradas (cúbicas). (a) Cubo perfeito, (b) cubos distorcidos, (c) octaedro e (d) dodecaedro. As formas octaédricas e dodecaédricas são resultantes de adições sistemáticas de unidades em direções de crescimento acelerado. O tracejado delimita as faces externas do cristal. Compare com a Fig. 1.14.

Como as faces do cristal têm uma relação direta com a estrutura interna, consequentemente terão uma relação definida entre si. Esse fato foi observado em 1669 por Nicolau Steno, que demonstrou que o ângulo entre faces similares em diferentes cristais de quartzo era sempre o mesmo (ver Fig. 1.12). Essa observação é generalizada atualmente como **lei da constância dos ângulos interfaciais de Steno**, segundo a qual *os ângulos entre faces equivalentes de cristais da mesma substância, medidos na mesma temperatura, são constantes* (Fig. 6.7). Por este motivo, a morfologia dos cristais frequentemente é uma ferramenta valiosa para a identificação dos minerais. Um mineral pode ser encontrado como cristais de formas e tamanhos muito variáveis, mas os ângulos entre pares de faces correspondentes são sempre os mesmos. A Figura 6.7 mostra a constância dos ângulos interfaciais em seções horizontais de dois cristais de quartzo claramente diferentes entre si. Apesar de sua aparência diferente, o ângulo continua o mesmo.

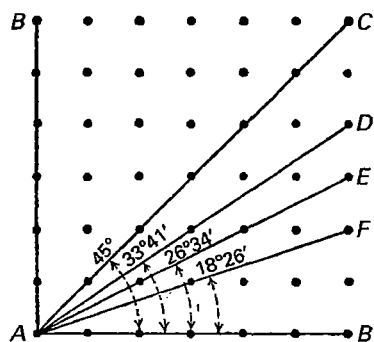



FIGURA 6.6 Esta figura representa uma camada de pontos reticulares em um retículo cristalino cúbico. Diversas linhas são possíveis através do retículo que inclui um número maior de *pontos reticulares* (ou nós). Essas linhas representam os traços de possíveis planos cristalinos. Os planos com a maior densidade de pontos reticulares tendem a ser os mais comuns, como *AB* e *AC*.

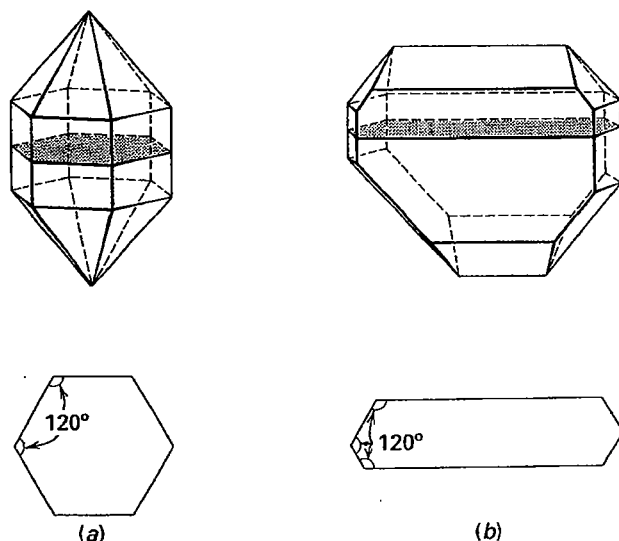



FIGURA 6.7 A constância dos ângulos interfaciais é mostrada por meio da comparação entre um cristal de quartzo bem formado e altamente simétrico (a) e um cristal de quartzo distorcido (b). As seções sombreadas transversais à direção de alongamento mostram ângulos interfaciais idênticos de 120° em ambos, apesar do hábito assimétrico de (b).

Como foi verificado anteriormente, a estrutura interna de um material cristalino contém translações (na escala de Å = 10^{-10} m; ver Capítulo 7), como também elementos de simetria. Essas translações extremamente pequenas somente podem ser vistas diretamente com a ajuda de um microscópio eletrônico de transmissão (MET*). Assim, essas translações são invisíveis a olho nu, quando se observa a morfologia externa de uma substância cristalina. Portanto, a morfologia externa dos cristais expressa a presença (ou ausência) de elementos de simetria, sem considerar os componentes translacionais.

Elementos de simetria (sem translação)

A forma externa de um cristal bem formado pode refletir a presença ou ausência de simetria. Essa simetria morfológica é denominada **simetria por ponto**, pois expressa como um motivo (tal como uma face cristalina) se repete em torno de um ponto. Esse ponto, que é o centro do cristal ou a origem da cela unitária, é fixo no cristal. A feição geométrica que expressa a simetria de um arranjo ordenado é denominada **elemento de simetria**. Tais elementos de simetria são os eixos de rotação, **planos (de reflexão)**, **centros de simetria** e **eixos de rotoinversão**. Exemplos de cada um desses elementos de simetria, como partes de um cristal bem formado, são mostrados na Fig. 6.8. Os processos de rotação em torno de um eixo, ou de reflexão por um espelho, e de inversão em relação a um ponto central são denominados **operações de simetria**. Essas operações são ilustradas na Fig. 6.9. A Tabela 6.1 lista os elementos de simetria (substantivos), suas operações (verbos) e os símbolos utilizados para descrevê-los.

A presença desses elementos de simetria pode ser detectada, em um cristal bem formado, pelo arranjo angular das faces limitantes, e, às vezes, pelo seu tamanho e forma. (Muitos desses aspectos de simetria morfológica são abordados, com animações, no módulo II do CD-ROM, na Seção "Cristallography: Symmetry Operations".)

Rotação

Estabelece-se uma **rotação** quando um motivo (como uma face cristalina específica) é rotado em torno de um eixo imaginário que intercepta o centro do cristal (Fig. 6.8a). Quando há simetria rotacional, uma face específica do cristal é repetida n vezes em uma rotação completa do cristal. O número n representa a quantidade de vezes que uma face cristalina é repetida durante uma rotação de 360° (completa). Portanto, cada rotação é caracterizada por um ângulo (α), que é o ângulo de rotação requerido para que o aparecimento de uma face cristalina específica se repita. Um eixo de rotação é uma linha imaginária através do centro do cristal, em torno da qual uma face cristalina específica repete seu aparecimento. Ele pode ser visualizado como uma linha que se estende de uma extremidade a outra de um cristal, passando pelo seu centro (Figs. 6.8a e 6.9a)

A simetria rotacional pode ser expressa por qualquer número inteiro (n) de 1 ao infinito. Uma simetria rotacional com $n = 1$ significa que após uma rotação completa de 360° em torno de um eixo, todos os aspectos de um objeto (ou de uma figura) coincidem consigo mesmo só uma vez (Fig. 6.10). O outro caso limitante da simetria rotacional é a rotação em torno de um eixo de ordem infinita ($n = \infty$). Um objeto que possua um eixo desse tipo repete-se a qualquer ângulo de rotação, pois a quantidade de rotação necessária é infinitamente pequena (Fig. 6.10a). Existem muitos objetos, ou formas, cuja simetria rotacional situa-se entre os extremos de $n = 1$ e $n = \infty$ (onde n é um número inteiro divisível por 360°, também conhecido como divisor próprio**). As sime-

(a)

(b)

(c)

(d)

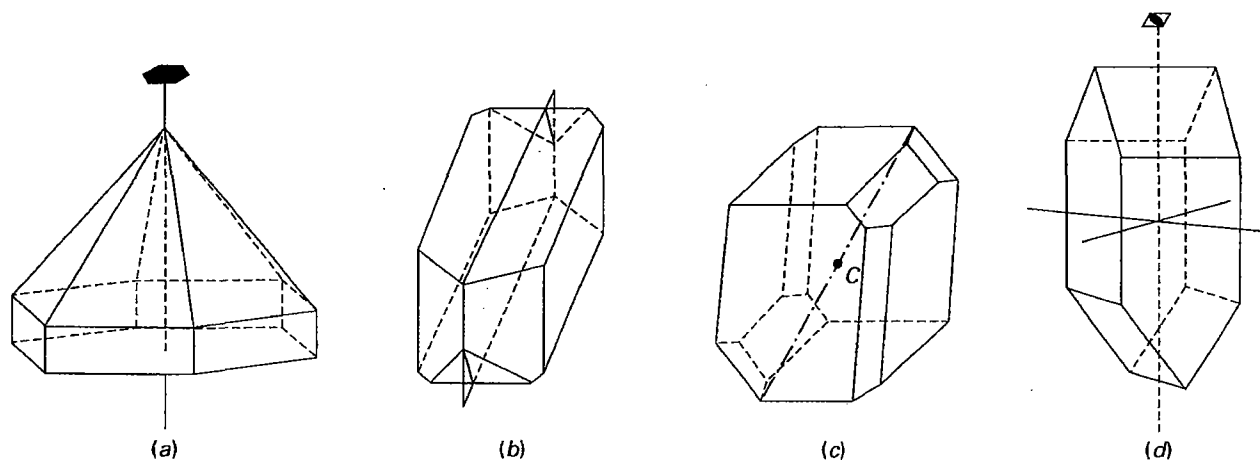



FIGURA 6.8 Os elementos de simetria sem translação são expressos pela morfologia dos cristais. (a) Eixo de rotação senário, (b) plano de reflexão especular, (c) centro de simetria (C), (d) eixo de rotoinversão quaternário. Ver explicações no texto.

* N. de R.T.: Em inglês, TEM – *Transmission Electron Microscope.*

** N. de R.T.: No original, *aliquot part.*

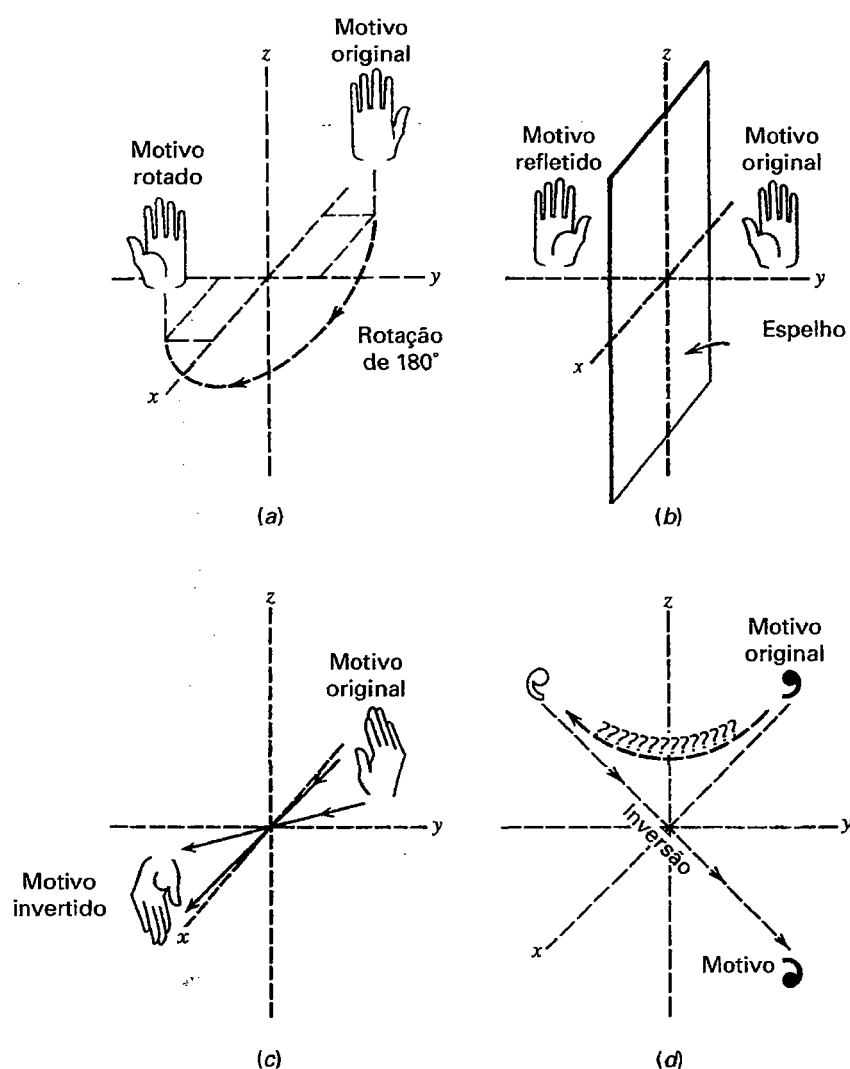



FIGURA 6.9 Exemplos de operações de simetria. (a) Geração de um padrão pela rotação de um motivo por um ângulo de 180°. (b) Motivos relacionados por reflexão especular. (c) Motivos relacionados por inversão por meio do centro. (d) Motivos relacionados por rotação de 180° e subsequente inversão; conhecido como rotoinversão (ver também Fig. 6.14a).

trias rotacionais de algumas formas e objetos são ilustradas na Fig. 6.11, na qual o eixo de rotação é perpendicular ao plano da página. Coloque a ponta de um lápis no centro de cada figura e gire a página em torno do lápis.

Quando se considera o fato de que a estrutura interna dos minerais consiste em motivos dispostos em um padrão ordenado, e que esses motivos devem preencher o espaço (veja também a página 176), o resultado é um pequeno número de possíveis rotações (ver Tabela 6.1). Os tipos de rotações encontrados em cristais ordenados internamente, e também expressos em suas morfologias externas, são repetições de uma face específica 1, 2, 3, 4 ou 6 vezes, durante uma rotação completa de 360°. O número de vezes em que uma face específica se repete durante uma rotação de 360° fornece o

TABELA 6.1 Nomenclatura da simetria por ponto

Elemento de simetria	Operação de simetria	Símbolo de simetria	Notação de Hermann-Mauguin
Eixo de rotação*	Rotação	A_1, A_2, A_3, A_4, A_6	1, 2, 3, 4, 6
Plano especular**	Reflexão	m	m
Centro de simetria	Inversão	i	$\bar{1}$
Rotoinversão	Rotação + inversão	$\bar{A}_1 = i, \bar{A}_2, \bar{A}_3, \bar{A}_4, \bar{A}_6$	$\bar{1}, m\,(=\bar{2}), \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$

* N. de R. T.: Também designado como "eixo giro". (BORGES, F.S. *Elementos de cristalografia*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1980.)

** N. de R. T.: Também chamado simplesmente de "espelho". (BORGES, F.S. *Elementos de cristalografia*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1980.)

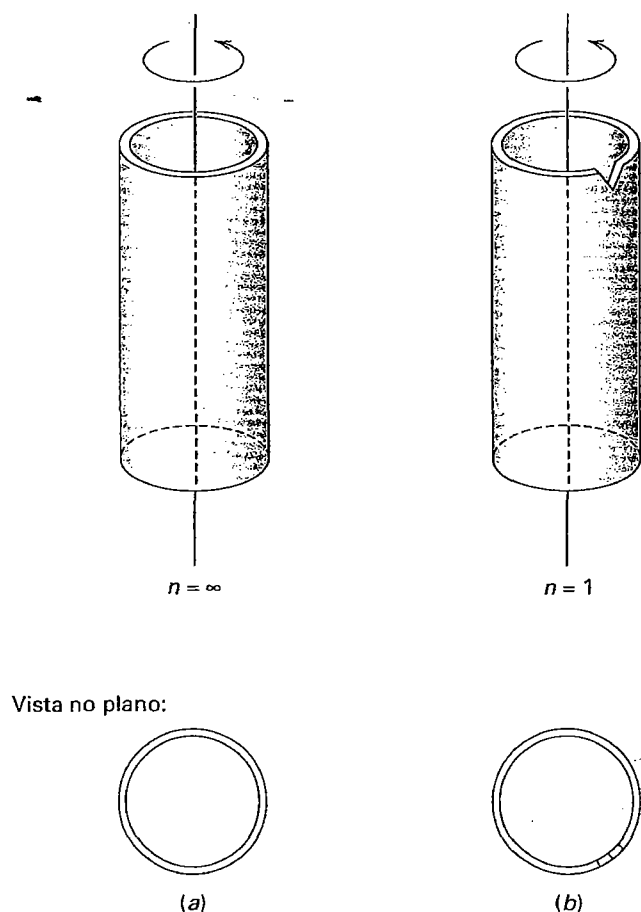



FIGURA 6.10 Os dois extremos da simetria rotacional ($n=\infty$ e $n=1$) mostrados por; (a) um cilindro vazado e (b) um cilindro vazado com uma incisão em forma de "V" no topo.

nome ao eixo de rotação correspondente. Por exemplo, duas faces equivalentes a cada rotação de 360° estão relacionadas entre si por um *eixo de rotação binário*. Um eixo de rotação unitário* ($\alpha = 360°$) repete a face uma vez, um eixo binário ($\alpha = 180°$) repete a face duas vezes em uma rotação de 360°, um eixo ternário ($\alpha = 120°$) repete três vezes, um eixo quaternário ($\alpha = 90°$) repete quatro vezes, e um eixo senário ($\alpha = 60°$) repete seis vezes em 360° (Fig. 6.8a, na qual uma face superior é repetida seis vezes em torno do eixo senário vertical imaginário). A rotação de um motivo assimétrico produz padrões nos quais o motivo original e aqueles gerados a partir dele têm orientação idêntica entre si (Fig. 6.12). Em outras palavras, o motivo original e aquele gerado pela sua repetição têm a mesma "mão" (Fig. 6.12).

Eixos de rotação quinários, de grau sete e de graus superiores não são possíveis em materiais cristalinos. Uma dedução geométrica para a inexistência de simetria quinária em padrões ordenados é fornecida na página 176. Intuitivamente, isso fica claro ao tentarmos cobrir completamente uma superfície plana com um motivo de cinco lados, tal como um pentágono, sem deixar porções desemparelhadas e lacunas (Fig. 6.13a). Por outro lado, a Figura 6.13b mostra como os hexágonos podem cobrir completamente uma superfície. As partes desemparelhadas e lacunas, ilustrados na Fig. 6.13a, tendem a *não* ocorrer nas estruturas cristalinas dos minerais. Na escala atômica, tais lacunas poderiam representar ligações químicas insatisfeitas ou ligações supertensionadas entre íons (ou átomos), ambas ausentes nas estruturas cristalinas ordenadas. Em contraste, estruturas minerais compostas de hexágonos são comuns, pois o padrão preenche o espaço.

FIGURA 6.11 Objetos que mostram apenas elementos de simetria rotacional. (a) Um cata-vento com um eixo quaternário de simetria (A_4) perpendicular à face do cata-vento. (b) Um padrão de três lagartos relacionados entre si por um eixo de rotação ternário (A_3) perpendicular à página. O eixo ternário intercepta a página em um ponto situado entre as três cabeças ("Desenho Simétrico E25 (Répteis)", de M.C. Escher, copyright © 2006, M. C. Escher Company-Holanda. Todos os direitos reservados www.mcescher.com). (c) Um cristal de apatita visto perpendicularmente ao seu eixo *C*. O desenho mostra uma grande face basal (com um ponto marcado no centro) e um arranjo de faces em torno desta, modificando-a. A simetria geral deste cristal revela a existência de um eixo de rotação senário (A_6) no local do ponto. Não há planos de simetria especular visíveis nessa orientação de um cristal de apatita.

* N. de R.T.: Também denominado "monário".

FIGURA 6.12 Ilustração de rotações que permitem que o motivo coincida com uma unidade idêntica para eixos de grau um, dois, três, quatro ou seis. Os símbolos no centro dos círculos são usados para representar esses eixos. O diagrama para **2** representa uma projeção no eixo *xy* da Fig. 6.9a.

A notação abreviada que se usa para um eixo de simetria rotacional é "A", seguido por um subscrito que descreve o número de vezes que uma face cristalina é repetida durante uma rotação completa, tal como A_2, A_3, A_6 (veja a Tabela 6.1). Em ilustrações, essa notação é resumida simplesmente para os números de rotação 1, 2, 3, 4, 6. A Figura 6.12 mostra não somente esses números de rotação como também os símbolos utilizados para representá-los (por exemplo, binário = ⬮, ternário =▲, quaternário = ■, senário = ⬢)

Reflexão (espelho)

Um **plano especular**, ***m***, é um plano imaginário que divide um cristal em duas metades, sendo que cada uma, em um cristal perfeitamente desenvolvido, é a imagem especular da outra. Uma **reflexão** em um plano de espelho (Figs. 6.8b, 6.9b) produz uma imagem especular. Um plano especular é denotado como *m* (ver Tabela 6.1). A Figura 6.8b ilustra a posição de um único espelho em um cristal, também chamado

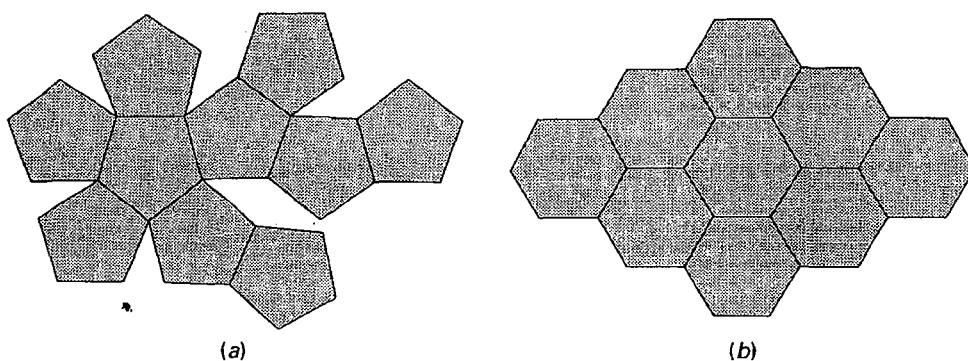



FIGURA 6.13 (a) Um arranjo de pentágonos, que individualmente têm eixos de simetria perpendiculares à página de ordem cinco, cria lacunas no padrão. (b) O arranjo de hexágonos com eixos senários perpendiculares à página, como em favos de mel, preenche completamente o espaço.

de *plano de simetria.* A Figura 6.9b ilustra o caso de um motivo gerado que tem a mesma "mão" do motivo original; os dois motivos formam um *par enantiomórfico* (são relacionados por um espelho, e não podem ser superpostos um ao outro). É a mesma relação existente entre a mão direita e a esquerda.

Centro de simetria

Um **centro de simetria,** ***i***, estará presente em um cristal se, ao traçarmos uma linha imaginária unindo qualquer ponto da sua superfície ao seu centro, encontrarmos no lado oposto dessa linha o mesmo ponto em igual distância a partir do centro (Fig. 6.8c). Um *centro de simetria*, também conhecido como uma **inversão** (***i***), produz um objeto invertido por meio de um *centro de inversão* (Fig. 6.9c). Uma inversão permite desenhar linhas imaginárias a partir de cada um dos pontos do objeto, passando pelo centro de inversão e projetando-se a partir dele por distâncias iguais àquelas entre o centro e cada um dos pontos. O objeto invertido é então "recriado" ao reconectarmos os pontos (Fig. 6.9c). A presença de um centro de simetria é denotada pelos símbolos *i* ou $\bar{1}$ (ver Tabela 6.1). A inversão, da mesma forma que a reflexão, produz um par enantiomórfico. Dois motivos enantiomórficos são relacionados por reflexão especular ou por inversão.

Rotação com inversão

Além da simetria gerada por operações de rotação, há rotações de ordem um, dois, três, quatro e seis que podem ser combinadas com inversão para produzir o que é conhecido como operações de rotoinversão (Figs. 6.8d e 6.9d). Para gerar rotoinversão, é preciso rotar o motivo por um ângulo α (que é o ângulo de rotação) e então inverter o motivo por meio do centro (Figs. 6.14 e 6.15). Um eixo de rotoinversão dentro de um cristal é uma linha imaginária que relaciona a rotação em torno de um eixo com uma inversão ($\bar{A}_2$, $\bar{A}_3$, $\bar{A}_4$, $\bar{A}_6$, etc. – lê-se: "A barra 2", etc.). A Figura 6.8d ilustra a expressão morfológica de um eixo de inversão quaternário em um cristal.

Um eixo de rotoinversão de ordem 1, cujo símbolo é $\bar{1}$ (lê-se "barra um") é o mais simples. O motivo original é rotado por 360°, de forma a retornar à posição original, e é então invertido por meio do centro, como é mostrado na Fig. 6.14. Essa combinação de operações produz o mesmo resultado que um *centro de simetria.* A operação é também conhecida como *centro de simetria* ou *i* (de inversão). A Figura 6.14c ilustra como se parece o arranjo tridimensional das vírgulas, que são os motivos, quando projetados no plano equatorial de um globo, na Fig. 6.14a.

As operações de rotoinversão para $\bar{2}$, $\bar{3}$, $\bar{4}$ e $\bar{6}$ são mostradas na Fig. 6.15. A operação $\bar{2}$ é equivalente a um plano especular coincidente com o plano equatorial do globo (Fig. 6.15a). A operação $\bar{3}$ equivale a um eixo de rotação ternário (3) e inversão (*i*), o mesmo que um eixo de rotação ternário com um centro de simetria (Fig. 6.15b). A operação $\bar{4}$ não pode ser desmembrada em outras operações, pois é única (Fig. 6.15c). A operação $\bar{6}$ é equivalente a um eixo de rotação ternário com um plano especular perpendicular ao eixo de rotação (Fig. 6.15d). A rotoinversão é mais bem visualizada em objetos tridimensionais, tais como modelos cristalinos de madeira.

O motivo unitário original (denotado como *A* em todas as ilustrações das Figs. 6.14 e 6.15) tem uma relação enantiomórfica com o segundo motivo unitário (denotado como *B*), devido à inversão. O terceiro motivo unitário (denotado

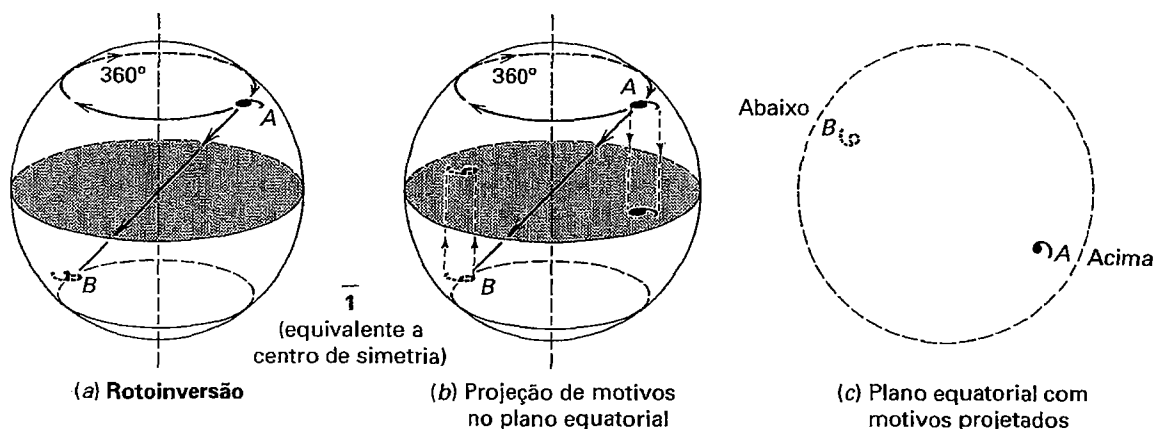



FIGURA 6.14 (a) Ilustração de uma operação de rotoinversão, consistindo numa rotação de 360° e subsequente inversão pelo centro do globo. (b) Projeção de duas unidades de motivos (*A* e *B*) a partir da superfície do globo para o plano equatorial. (c) Localização dos motivos projetados no plano equatorial (ver também a Fig. 6.15). Dois motivos enantiomórficos são relacionados por reflexão especular ou por inversão.

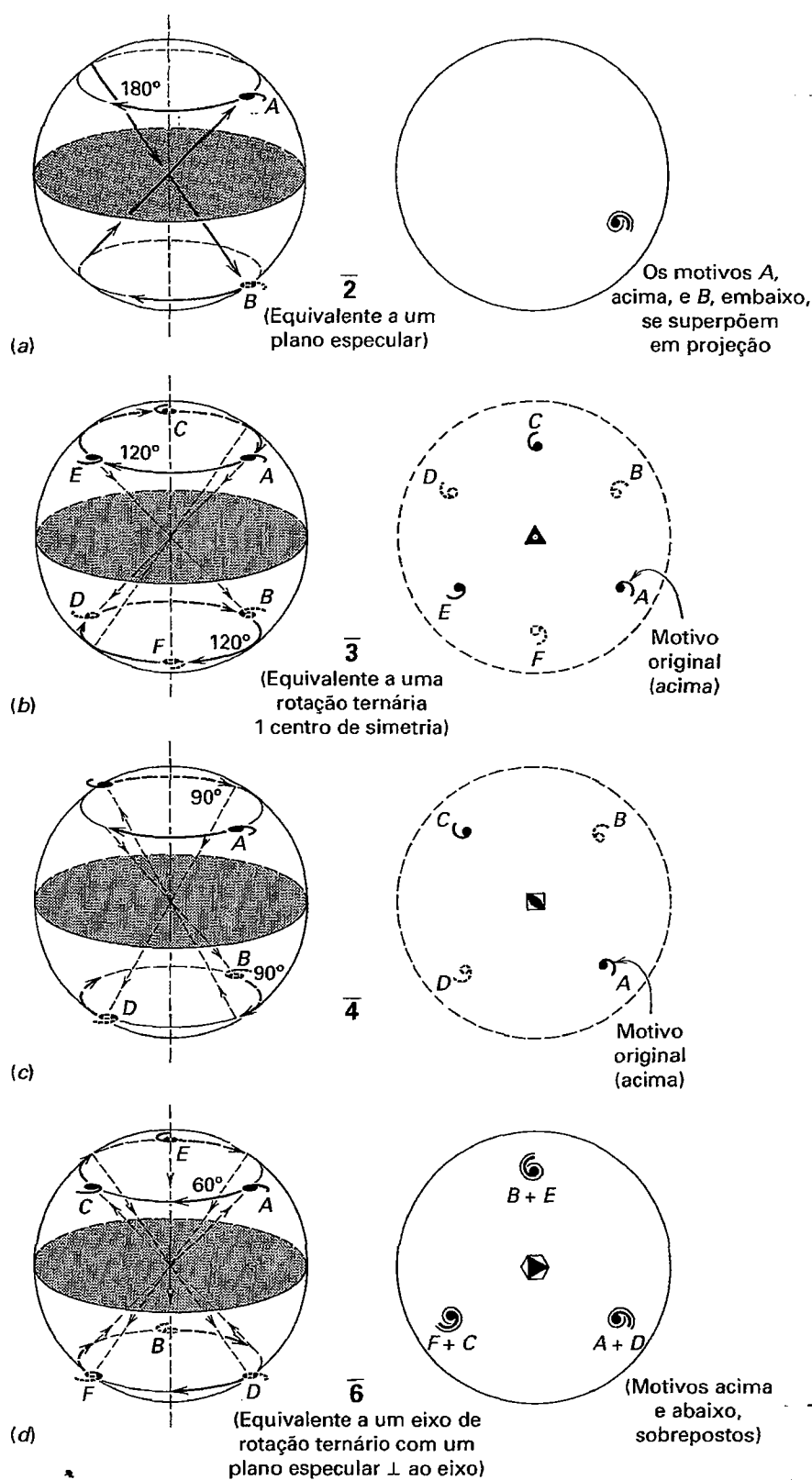



FIGURA 6.15 Ilustração de operações de rotoinversão em motivos unitários, para todos os possíveis eixos de rotoinversão. Para ir da unidade *A* para *B* (e para *C*, etc.), é necessária rotação em um ângulo (180°, 120°, 90° ou 60°) e inversão por meio do centro (ver ilustração do esquema de projeção, na Fig. 6.14).

TABELA 6.2 Os 32 possíveis elementos de simetria e suas combinações

	Aumento da simetria de rotação →				
Somente eixo de rotação	1	2	3	4	6
Somente eixo de rotoinversão	$(\bar{1} = i)$	$\bar{2}(= m)$	$\bar{3}$	$\bar{4}$	$\bar{6}(= 3/m)$
Combinação de eixos de rotação		222	32	422	622
Uma rotação com plano especular perpendicular		$2/m$	$3/m(= \bar{6})$	$4/m$	$6/m$
Uma rotação com planos especulares paralelos		$2mm$	$3m$	$4mm$	$6mm$
Rotoinversão com rotação e plano especular			$\bar{3}2/m$	$\bar{4}2m$	$\bar{6}2m$
Três eixos de rotação com planos especulares perpendiculares		$2/m2m2/m$		$4/m2m2/m$	$6/m2m2/m$
Combinações adicionais de simetria, presentes em padrões isométricos		23 $2/m\bar{3}$		432 (Ver a Fig. 6.18) $\bar{4}3m$	$4/m\bar{3}2/m$

como *C*), porém, é similar ao motivo original (*A*). Todas essas operações de simetria (rotação, reflexão e rotoinversão) geram um número finito de motivos. Por outro lado, a translação e as operações de simetria translacional (Capítulo 7) repetirão um motivo infinitamente. Dessa forma, as operações de rotação, reflexão e rotoinversão são classificadas como *não translacionais*. (Essas operações de simetria são ilustradas, com animações, no módulo II do CD-ROM, na Seção "Crystallography: Symmetry Operations".)

Notações de simetria

As notações de simetria são simplificadas pelo uso de símbolos (ver Tabelas 6.1 e 6.3). Na discussão anterior, diversos símbolos de simetria foram usados para designar elementos de simetria. Por exemplo, a simetria completa de um cristal pode ser expressa como:

$$i, 3A_4, 4A_3, 6A_2, 9m.$$

TABELA 6.3 Os 32 grupos pontuais (classes de cristais) e seus conteúdos de simetria (os que estão em negrito são apresentados em detalhe no Capítulo 9)

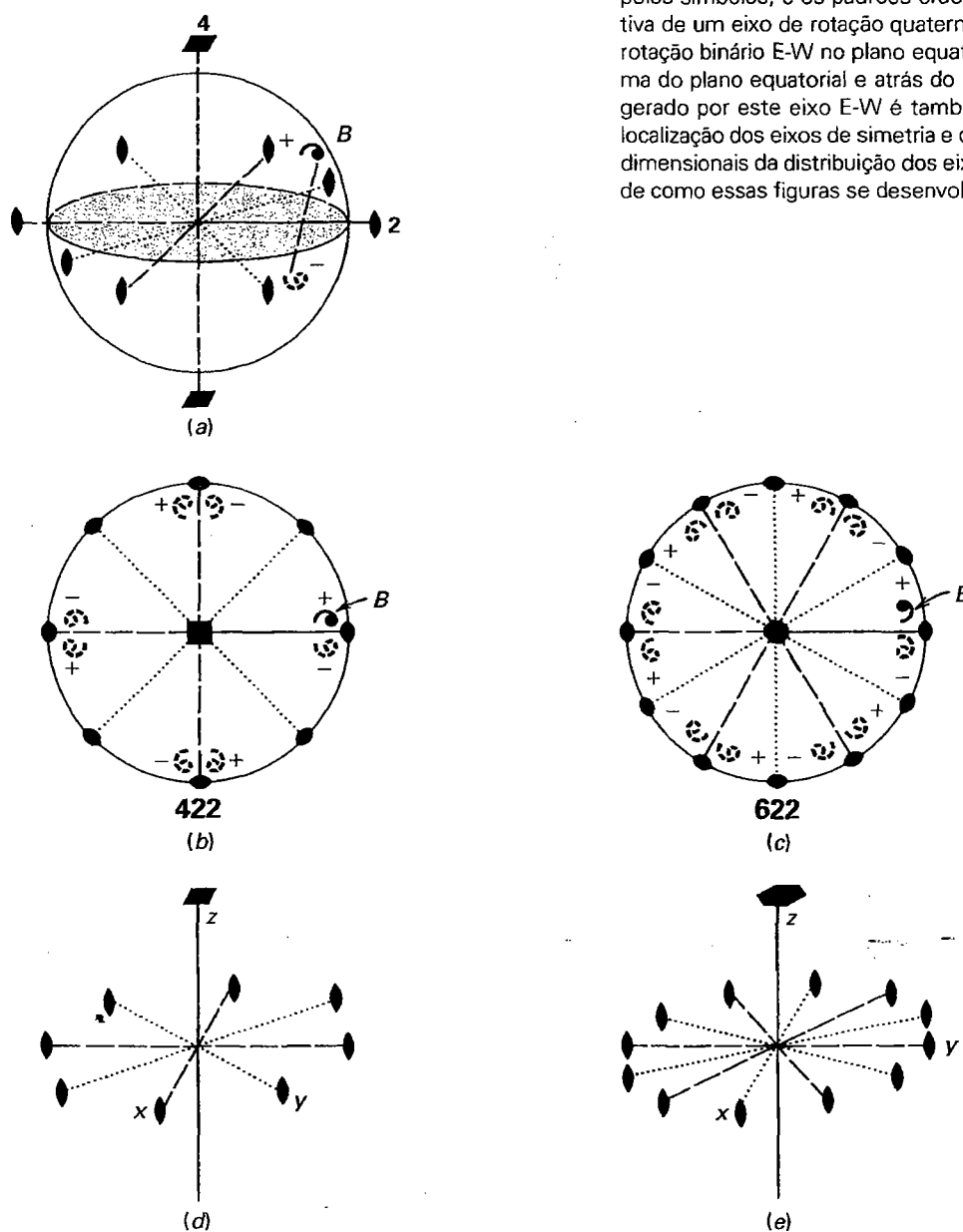
Sistema cristalino	Classe cristalina	Conteúdo de simetria	Sistema cristalino	Classe cristalina	Conteúdo de simetria
Triclínico	1	nenhum	Hexagonal*	3	$1A_3$
	$\bar{\mathbf{1}}$			$\bar{\mathbf{3}}$	$1\bar{A}_3(= i + 1A_3)$
Monoclínico	2	$1A_2$		**32**	$1A_3, 3A_2$
	m	$1m$		$\mathbf{3m}$	$1A_3, 3m$
	$\mathbf{2/m}$	$i, 1A_2, 1m$		$\mathbf{\bar{3}2/m}$	$1\bar{A}_3, 3A_2, 3m$
Ortorrômbico	222	$3A_2$			$(1\bar{A}_3 = i + 1A_3)$
	$\mathbf{mm2}$	$1A_2, 2m$		6	$1A_6$
	$\mathbf{2/m2/m2/m}$	$i, 3A_2, 3m$		$\bar{6}$	$1\bar{A}_6(= 1A_3 + m)$
Tetragonal	4	$1A_4$		$\mathbf{6/m}$	$i, 1A_5, 1m$
	$\bar{4}$	$1\bar{A}_4$		**622**	$1A_6, 6A_2$
	$\mathbf{4/m}$	$i, 1A_4, m$		$\mathbf{6mm}$	$1A_6, 1m$
	422	$1A_4, 4A_2$		$\bar{6}m2$	$1\bar{A}_6, 3A_2, 3m$
	$4mm$	$1A_4, 4m$			$(1A_6 = 1A_3 + m)$
	$\mathbf{\bar{4}2m}$	$1\bar{A}_4, 2A_2, 2m$		$\mathbf{6/m2/m2/m}$	$i, 1A_6, 6A_2, 7m$
	$\mathbf{4/m2/m2/m}$	$i, 1A_4, 4A_2, 5m$		**23**	$3A_2, 4A_3$
				$\mathbf{2/m\bar{3}}$	$3A_2, 3m, 4\bar{A}_3$
					$(1\bar{A}_3 = 1A_3 + i)$
				432	$3A_4, 4A_3, 6A_2$
				$\mathbf{\bar{4}3m}$	$3\bar{A}_4\, 4A_3, 6m$
				$\mathbf{4/m\bar{3}2/m}$	$3A_4, 4\bar{A}_3, 6A_2, 9m$
					$(1\bar{A}_3 = 1A_3 + i)$

* Nesta tabela, todos os grupos pontuais começando com 6, $\bar{6}$, 3 e $\bar{3}$ estão agrupados no sistema hexagonal. Em edições anteriores do *Manual de Mineralogia*, o sistema hexagonal era desmembrado nas divisões hexagonal e romboédrica. O uso dessas duas subdivisões, baseadas na presença de eixos de 6 ou $\bar{6}$ *versus* a presença de eixos 3 ou $\bar{3}$ na simetria morfológica de um cristal, causa confusão quando investigações subsequentes por raio X mostram cristais específicos onde, por exemplo, a simetria 32 é baseada numa rede hexagonal. É o caso do quartzo de baixa temperatura, que exibe simetria morfológica 32, mas é baseado numa rede hexagonal primitiva, resultando no grupo espacial $P3_12$ (ou $P3_22$).

Isso indica que o cristal tem um centro de simetria (*i*) três eixos de rotação quaternários ($3A_4$), quatro eixos de rotação ternários ($4A_3$), seis eixos de rotação binários ($6A_2$), e nove planos de simetria especular (9*m*). Nas Tabelas 6.2 e 6.3, os símbolos para o conteúdo geral de simetria de um cristal são conhecidos como *notação de Hermann-Mauguin* (HM), em referência aos seus inventores. Essa notação, aceita internacionalmente, reconhece que certas operações de simetria dão origem a outras (que são portanto implícitas), mas que são omitidas. Por exemplo, a simetria 4/*m* 2/*m* 2/*m* indica a existência de um eixo de rotação quaternário com plano de simetria especular perpendicular e que há dois tipos de eixos de rotação binários, cada um deles contendo um plano de simetria especular perpendicular. A presença de três planos perpendiculares de simetria especular implica que o mineral tem um centro de simetria, mas esse fato não é declarado explicitamente com o símbolo *i*.

Combinações de rotações

Até o momento só foram considerados os padrões gerados por um *único* eixo de rotação ou de rotoinversão. Se vários eixos de rotação forem combinados, serão gerados padrões tridimensionais regulares. Os eixos de simetria somente poderão ser combinados de formas simetricamente consistentes, de modo que não seja gerado um conjunto infinito de eixos. Por exemplo, se um eixo de simetria quaternário, *A*, for colocado a um ângulo agudo em relação a outro eixo quaternário, *B*,

FIGURA 6.16 Combinação de vários eixos de rotação, conforme designado pelos símbolos, e os padrões ordenados resultantes. (a) Vista em perspectiva de um eixo de rotação quaternário vertical combinado com um eixo de rotação binário E-W no plano equatorial. *B* é o motivo original, disposto acima do plano equatorial e atrás do eixo de rotação binário E-W. Um motivo gerado por este eixo E-W é também mostrado. (b) e (c) Vistas planas da localização dos eixos de simetria e das unidades-motivo. (d) e (e) Esboços tridimensionais da distribuição dos eixos de simetria. Ver no texto a explicação de como essas figuras se desenvolvem.

um operará sobre o outro, gerando um conjunto infinito de eixos. Para evitar isso, os eixos têm que ser colocados juntos em ângulos de 90° ou a 54° 44′. Todos os operadores de simetria devem se interceptar em um único ponto, e esse ponto não deverá ser modificado por operações (como no caso da simetria por ponto).

Por exemplo, um eixo de rotação quaternário (A_4) perpendicular ao plano da página poderia ser combinado com um eixo de rotação binário (A_2) no mesmo plano da página. Outro exemplo seria uma combinação de um eixo de rotação senário (A_6) perpendicular ao plano da página, com um eixo de rotação binário (A_2) no mesmo plano da página. Ambos os exemplos são ilustrados na Fig. 6.16. As localizações de A_2 e A_6 em ambas as operações de simetria estão no ponto A, no centro do círculo, perpendicular à página. O eixo binário está à direita de *A*, na direção leste-oeste. A presença dos eixos de rotação quaternário e senário originará adicionalmente três e cinco eixos binários, respectivamente, que são mostrados como linhas *tracejadas*. Embora três e cinco extensões de eixos binários tenham sido geradas, elas constituem apenas duas direções de eixos binários a 90° uma da outra, na Fig. 6.16b, e três direções de eixos binários formando ângulos de 120° entre si, na Figura 6.16c.

Com referência à Fig. 6.16a, note que há uma vírgula (marcada como *B* nos desenhos) acima da página, em uma posição ligeiramente ao norte dos eixos binários originais. Essa vírgula é marcada com o símbolo (+), indicando que ela se situa acima da página, na posição positiva do eixo *z*. O eixo binário original (em posição leste-oeste) vai gerar outra vírgula a partir daquela marcada em B, sendo acompanhada pelo sinal (−), que indica sua posição abaixo da página. Os eixos quaternário e senário vão gerar respectivamente três e cinco pares de vírgulas (motivos), conforme representado pelas vírgulas tracejadas nas Figuras 6.16b e c. Quando se observa com cuidado o arranjo de todas as vírgulas, pode-se verificar que mais um conjunto de vírgulas é gerado. Esses eixos são pontilhados e dispostos a 45° dos eixos binários originais na Fig. 6.16b e a 30° dos eixos binário originais na Fig. 6.16c. A simetria total nas Figs. 6.16a e 6.16b, portanto, consiste em um eixo de rotação quaternário perpendicular à página e em dois conjuntos de eixos binários, estando o conjunto original nas direções E-W e N-S, e o segundo a 45°. A simetria total na Fig. 6.16c consiste em um eixo de rotação senário ($1A_6$) perpendicular à página e em dois conjuntos de três A_2 no plano da página. Os dois conjuntos de A_2 estão a 30° um do outro. Em cada caso, cada *conjunto* de eixos binários é simetricamente equivalente ao outro conjunto. Isto é, se houver um eixo binário, os outros elementos de simetria gerarão outros eixos binários; no exemplo dado, foram gerados dois conjuntos independentes de eixos binários. Esses tipos de combinações de eixos podem ser representados por uma sequência de dígitos para os tipos de eixos de rotação envolvidos (ver a Tabela 6.2). Em tais representações, é listado cada conjunto de elementos dotados de equivalência simétrica. Para os

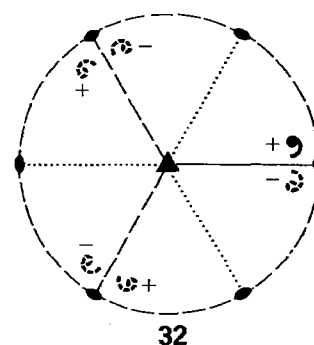



FIGURA 6.17 Combinação de um eixo de rotação ternário perpendicular à página e um eixo de rotação binário na direção E-W da página. Os motivos unitários gerados pela simetria e pelos eixos de simetria são indicados por travessões e pontos. A sequência simétrica resultante é 32, e não 322. Comparar com a Fig. 6.16.

exemplos da Fig. 6.16 os símbolos seriam, respectivamente, 422 e 622. As representações tridimensionais da localização dos eixos de simetria nas combinações 422 e 622 são mostradas nas Figs. 6.16d e 6.16e.

Por outro lado, algumas combinações de simetria não produzem eixos adicionais. A Fig. 6.17 mostra que, ao se combinar um eixo ternário com um eixo binário em um plano perpendicular ao primeiro, não são gerados eixos de simetria adicionais aos três eixos binários.

A combinação de eixos de simetria 432 é uma combinação de alta simetria, com a localização dos eixos em posições especializadas. A Fig. 6.18 mostra a localização de tais eixos em referência a um cubo. Os eixos A_4 são perpendiculares

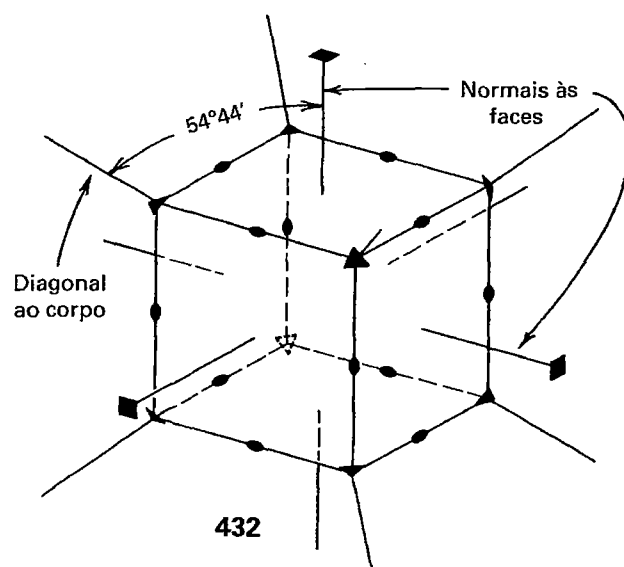



FIGURA 6.18 Localização dos eixos de simetria quaternários, ternários e binários em relação a uma figura geométrica cúbica para 432. Note que os eixos conectam símbolos em lados opostos do cristal, passando pelo centro.

às faces do cubo, os eixos A_3 estão localizados nos ângulos triedros e os eixos A_2 se localizam no meio de cada aresta do cubo. Esses eixos A_3 fazem ângulos de 54° 44′ com os eixos que são perpendiculares às faces do cubo. Para uma derivação rigorosa dos limites de combinações de operadores rotacionais, ver Boisen e Gibbs (1990; a referência completa é fornecida ao fim deste capítulo).

Combinações de eixos de rotação e espelhos

Muitos cristais exibem simetria especular além das combinações de eixos de rotação já descritas. Como regra geral, planos de simetria especular são perpendiculares ou paralelos aos possíveis eixos de rotação. Na Fig. 6.19a, um eixo de rotação quaternário é combinado com um plano de simetria especular perpendicular ao eixo, e na Fig. 6.19b, um eixo senário é combinado com um plano de simetria especular perpendicular a ele. Na Fig. 6.19a, o arranjo dos motivos é compatível com o eixo A_4, sendo mostrado como vírgulas acima do plano especular. Elas estão refletidas pelo plano especular, dando origem a outro conjunto de quatro vírgulas abaixo, representadas por vírgulas tracejadas. Normalmente, os elementos de simetria e motivos unitários são mostrados em uma projeção bidimensional, como no lado direito da Fig. 6.19a. Os motivos unitários acima do espelho, bem como aqueles abaixo dele, são projetados no próprio espelho. Isso faz com que as vírgulas que estão acima e abaixo coincidam. Para distinguir motivos unitários que estejam acima do plano de projeção (o plano especular, neste caso) daqueles que estão abaixo, anotam-se os motivos unitários acima do plano como pontos cheios e, os que se localizam abaixo, como pequenos círculos vazados. Quando essa convenção é usada para o desenho em perspectiva da Fig. 6.19a, o resultado é um eixo de rotação quaternário circundado por quatro motivos unitários (pontos) acima, e quatro motivos unitários idênticos (círculos) abaixo do espelho (como é mostrado à esquerda, na Fig. 6.19a). O plano especular é convencionalmente mostrado como um círculo sólido. Esse tipo de combinação de elementos de simetria é representado como $4/m$ (lê-se: quatro sobre m), pois o plano de simetria é perpendicular ao eixo. A combinação de simetria da Fig. 6.19b é representada por $6/m$. Outras combinações similares são $2/m$ e $3/m$. Há ainda outras combinações de simetria tais como: $6/m2/m2$, $4/m2/m2/m$ e $2/m2/m2/m$. Nas Figs. 6.20a, b e c, estão ilustradas as combinações 422, $4/m2/m2/m$ e $4mm$ (compare com a Fig. 6.16). Combinações de simetria adicionais são mostradas na Fig. 6.21.

Todos os elementos de simetria não translacional que foram apresentados, bem como suas combinações, são a expres-

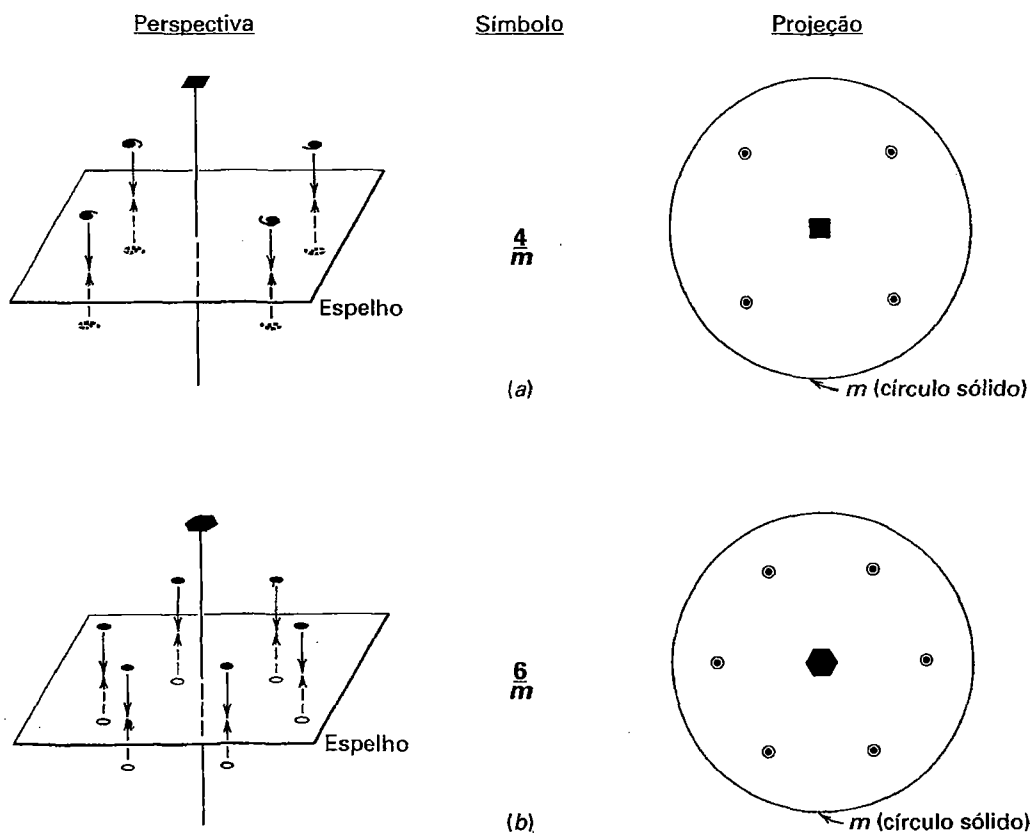



FIGURA 6.19 (a) Combinação de um eixo de simetria quaternário com um plano de simetria especular perpendicular. Os motivos unitários que podem ser representados por vírgulas são mostrados, de forma mais convencional, como pontos sólidos e pequenos círculos vazados para diferenciar motivos unitários respectivamente acima e abaixo do plano especular. Na projeção, o plano especular é mostrado como um círculo sólido. (b) Combinação de um eixo de rotação senário e um plano especular perpendicular a ele.

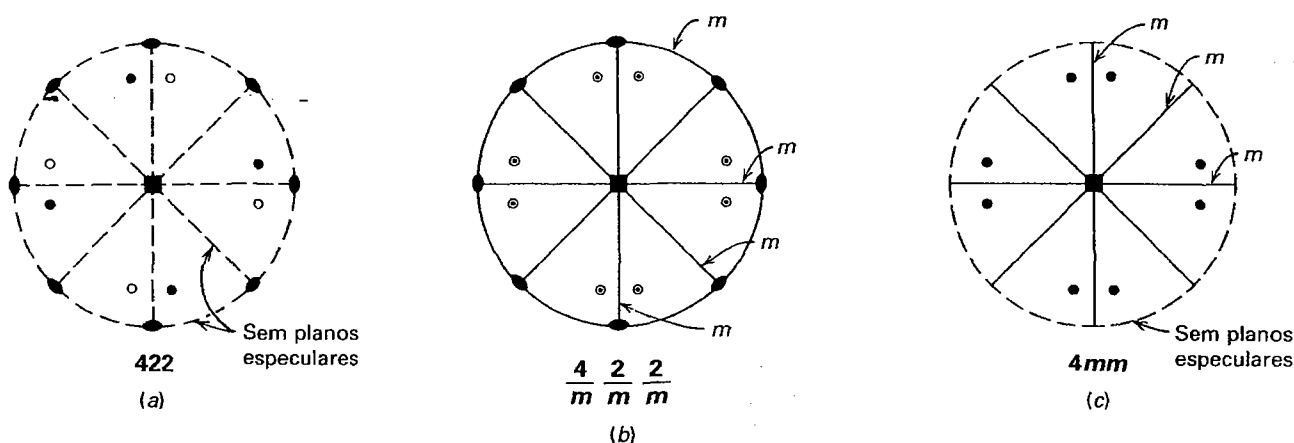



FIGURA 6.20 (a) Combinação de um eixo de rotação quaternário e dois conjuntos de eixos de rotação binários (ver também a Fig. 6.16). Os motivos unitários acima do plano da página são representados como pontos sólidos, os que estão abaixo são representados como círculos vazados. (b) Combinação de um eixo de rotação quaternário, quatro eixos de rotação binários e planos de espelho perpendiculares a cada um dos eixos. (c) Combinação de um eixo de rotação quaternário e dois conjuntos de espelhos paralelos ao eixo de rotação quaternário. A ausência de um plano especular é indicada pelo círculo tracejado.

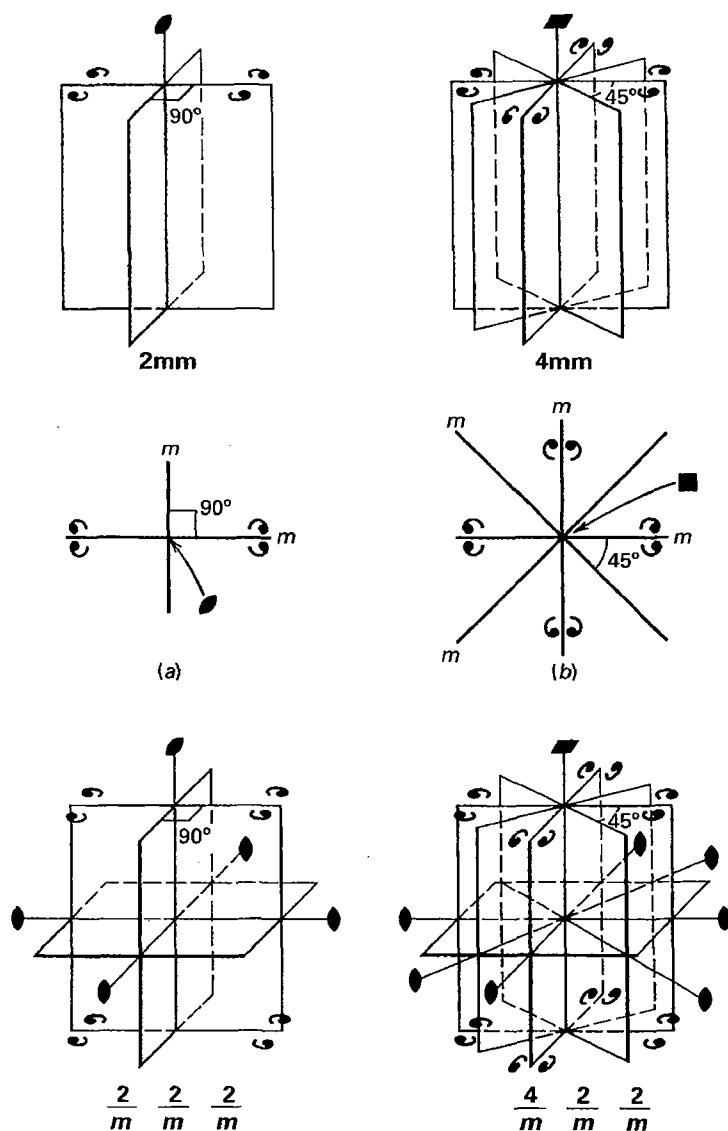



FIGURA 6.21 Ilustrações de intersecções entre planos especulares e as linhas de intersecção resultantes, equivalentes a eixos de rotação. (a) e (b) Vistas em perspectiva e em plano de 2*mm* e 4*mm*. Em (a) os espelhos estão dispostos a 90°; em (b) os espelhos verticais estão a 45°. Em (c) e (d) são adicionados espelhos horizontais às ilustrações (a) e (b) respectivamente. As linhas de intersecção horizontais tornam-se rotações binárias em ambas as ilustrações. Compare a Fig. 6.21d com a vista em plano da Fig. 6.20b.

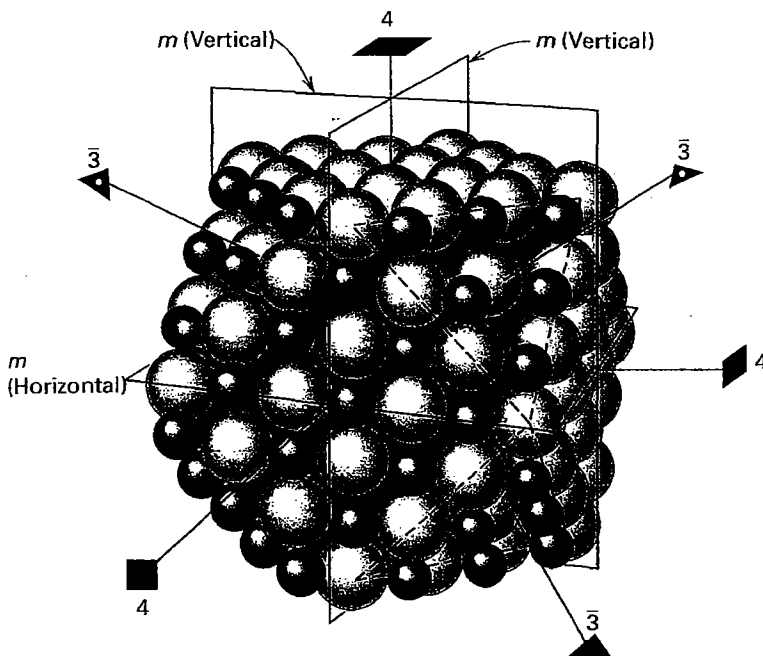



FIGURA 6.22 Um modelo estrutural do empacotamento de Na^+ (esferas pequenas) e Cl^- (esferas grandes) em NaCl, halita. O modelo tem um aspecto cúbico-octaédrico mostrando faces cúbicas quadradas e faces triangulares octaédricas nos vértices do cubo. Essa estrutura contém todos os elementos de simetria que estão também presentes na morfologia de um cubo, ou seja, três eixos quaternários (todos são representados nos vértices do cubo), quatro eixos ternários de rotoinversão (três são representados nos vértices do cubo), seis eixos binários (na aresta do cubo; nenhum é representado) e nove planos especulares em várias orientações (somente três, perpendiculares entre si, são representados).

são facilmente observável (em cristais bem formados ou em modelos de madeira) do arranjo atômico interno da estrutura dos minerais. Isso é mostrado na Fig. 6.22. Essa ilustração representa o empacotamento regular de íons Na^+ e Cl^- na estrutura do NaCl, a halita. Esse esquema de empacotamento iônico é uma função dos tamanhos iônicos relativos (do Na^+ e Cl^-), suas cargas elétricas e os tipos de ligações entre os íons. Essa estrutura também mostra vários dos elementos de simetria que podem ser observados com base na sua morfologia externa (compare com a Fig. 6.18). Embora a estrutura do NaCl (conforme representado na Fig. 6.22) também contenha elementos translacionais, as operações de simetria discutidas até agora são básicas para o entendimento da morfologia e também da estrutura interna dos materiais cristalinos.

Combinações de operações de simetria sem translação

O número de possíveis combinações de simetria de *eixos de rotação, planos especulares, centro de simetria* e *eixos de rotoinversão* encontrados em cristais não é ilimitado. O número total de elementos de simetria e de combinações de elementos de simetria é somente 32. Essas 32 combinações de elementos de simetria descrevem a simetria de todos os minerais conhecidos e são fornecidas nas Tabelas 6.2 e 6.3. Elas são organizadas em sequência desde a simetria rotacional mais baixa (A_1) até a simetria rotacional mais alta (A_6), e são mostradas graficamente na Fig. 6.23. Os 32 elementos de simetria possíveis e suas combinações são também conhecidos como os **32 grupos pontuais**. O termo *pontual* indica que as operações de simetria deixam, pelo menos, um ponto particular do padrão (no centro do padrão) imóvel. O termo *grupo* relaciona-se à teoria matemática dos grupos, que permite a derivação sistemática e rigorosa de todas as possíveis e não idênticas combinações de simetria (ver, por exemplo, D.E. Sands 1975, ou Boisen e Gibbs 1990).

Um cristal, sob condições favoráveis de crescimento, desenvolverá planos uniformes, ou "faces", que podem assumir formas geométricas que expressam seu arranjo atômico regular (ordenado). Um estudo sistemático das formas externas dos cristais leva a 32 possíveis simetrias ou combinações de simetria, que correspondem aos mesmos grupos pontuais mencionados acima. Esses 32 grupos pontuais são idênticos às 32 **classes de cristais** às quais os cristais podem ser enquadrados com base na sua morfologia (Tabela 6.3).

Uma ilustração das 32 simetrias em projeção é fornecida na Fig. 6.24. Essa figura precede uma discussão mais detalhada da forma dos cristais (ver página 160), pois é baseada unicamente na distribuição de motivos unitários, sem referência a cristais ou a suas faces ou eixos cristalinos. Na Fig. 6.24, a presença ou ausência de um centro de simetria (*i*) não é indicada por um símbolo específico. Entretanto, a inspeção visual dos círculos (no interior dos quais há distribuições únicas de motivos unitários) permite a determinação da presença ou ausência de um centro de simetria. Lembre-se que um centro de simetria inverte o motivo por meio do centro do círculo. Por exemplo, um motivo posicionado em cima e à direita (acima do plano da página) é contrabalançado por um motivo posicionado embaixo e à esquerda (abaixo do plano da página).

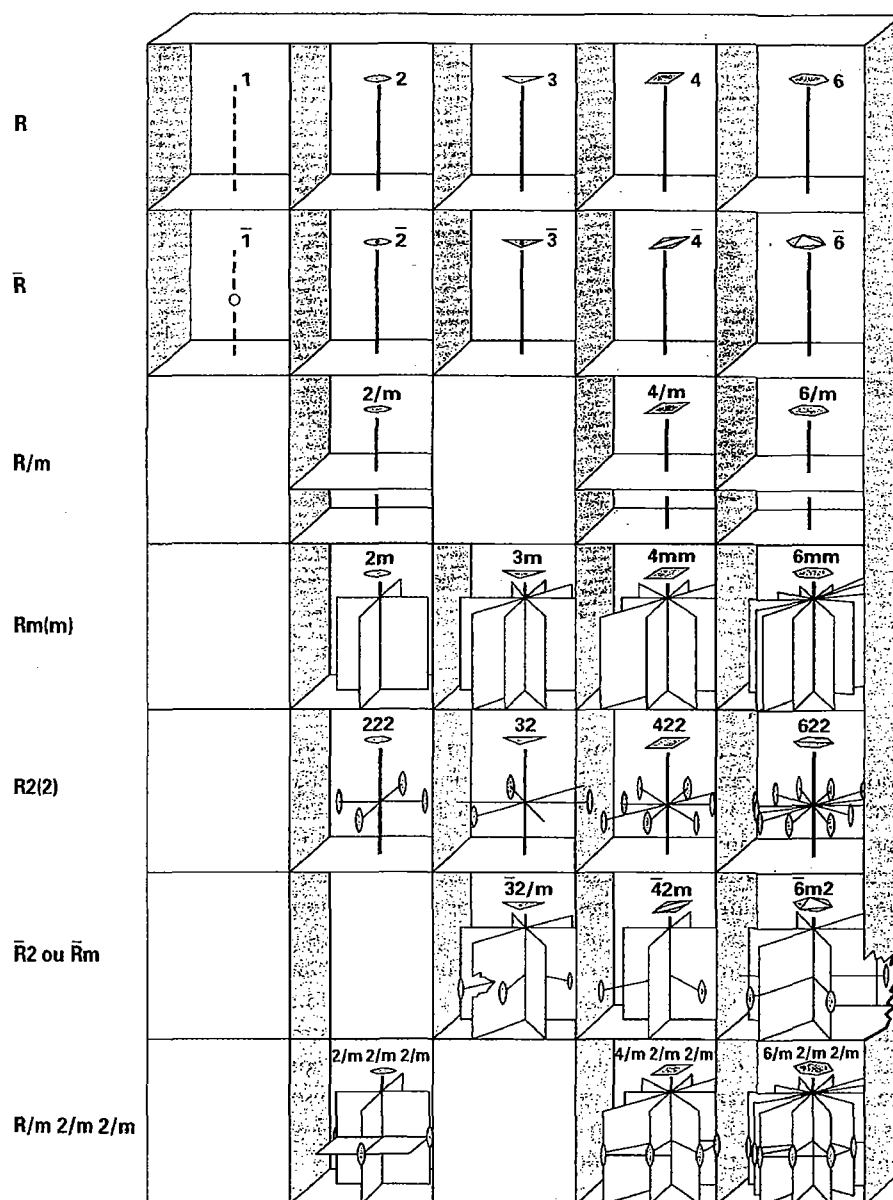



FIGURA 6.23 Representação gráfica das relações geométricas entre elementos de simetria e os 32 grupos pontuais. *R* e $\bar{R}$ representam respectivamente rotação e rotoinversão. *R/m*, *Rm(m)* e *R2(2)* representam a combinação de uma rotação com um plano especular perpendicular, paralelo, ou com um eixo binário perpendicular. $\bar{R}2$ ou $\bar{R}m$ representa a combinação de um eixo de rotoinversão associada a um eixo binário perpendicular, ou a um plano especular paralelo (modificado da Fig. 1.15 de Bloss, F.D.1994. *Cristalography and Crystal Chemistry*, reimpressão do texto original de 1971; a referência completa pode ser encontrada no fim do capítulo; com permissão do autor).

(continua)

FIGURA 6.24 Representação gráfica da distribuição de motivos unitários compatíveis com os elementos de simetria de cada uma das 32 classes de cristais (grupos pontuais). Os símbolos para os elementos de simetria são fornecidos no canto superior esquerdo. Para todas as classes de cristais, com exceção dos triclínicos, há dois diagramas circulares, sendo que o diagrama da esquerda mostra a distribuição dos motivos unitários, e o da direita ilustra os elementos de simetria consistentes com esses. Os motivos unitários acima do plano da página são equivalentes àqueles abaixo do plano da página, mas são diferenciados por pontos (acima da página) e círculos (abaixo do plano da página). Os centros de simetria não são mostrados por meio de símbolos; sua presença pode ser deduzida a partir do arranjo dos motivos unitários. É utilizado o símbolo (*m*) para representar os planos especulares, em vez do símbolo $\bar{2}$. Os diagramas para o sistema monoclínico são representados na forma que os cristalógrafos denominam de "segunda orientação"*, segundo o qual *m* é vertical (perpendicular à página) e o eixo binário se dispõe em orientação leste-oeste. A simetria monoclínica também pode ser representada com o eixo de rotação binário perpendicular ao plano da página, orientando o plano especular paralelamente ao plano da página; isto é conhecido como "primeira orientação".

* N. de R.T.: Ou "orientação convencional".

FIGURA 6.24 (continuação).

Dentre as 32 classes de cristais, há 21 desprovidas de centro de simetria e 11 têm centro. A Tabela 6.4 distingue as 32 classes de cristais de acordo com a ausência ou presença de centro de simetria. As 19 classes de cristais (ou grupos pontuais) mais importantes são listadas em negrito na Tabela 6.3. Esses são os grupos pontuais que contêm o maior número de minerais (e compostos sintéticos), como também os minerais que são geologicamente mais comuns. No Capítulo 9, a morfologia cristalina dessas 19 classes de cristais (grupos pontuais), organizada de acordo com os seis sistemas cristalinos, é tratada em detalhe. (Essas mesmas 19 classes de cristais são mostradas em animações no módulo *II* do CD-ROM, na Seção "Crystallography: Crystal Classes".)

TABELA 6.4 As 32 classes de cristais agrupadas de acordo com a presença ou ausência de um centro de simetria

Sistema cristalino	Sem centro	Centro presente
Triclínico	1	$\bar{1}$
Monoclínico	$2, \bar{2} (= m)$	$2/m$
Ortorrômbico	$222, mm2$	$2/m2/m2/m$
Tetragonal	$4, \bar{4}, 422$ $4mm, \bar{4}2m$	$4/m, 4/m2/m2/m$
Hexagonal	$3, 32, 3m$ $6, \bar{6}, 622$ $6mm, \bar{6}m2$	$\bar{3}, \bar{3}2/m$ $6/m, 6/m2/m2/m$
Isométrico	$23, 432, \bar{4}3m$	$2/m\bar{3}, 4/m\bar{3}2/m$

Sistemas cristalinos

Várias das 32 *classes de cristais* têm características de simetria comuns, permitindo que sejam agrupadas em um dos **seis sistemas cristalinos**. (A Tabela 6.3 mostra o arranjo convencional dos sistemas cristalinos e das classes de cristais.) Há seis sistemas cristalinos, mas o sistema hexagonal tem duas subdivisões, hexagonal e romboédrica. Cada um dos sistemas cristalinos é definido por um conjunto de eixos cristalográficos.

Eixos cristalográficos

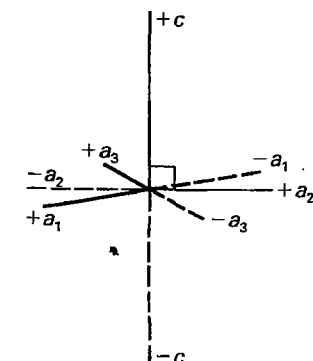
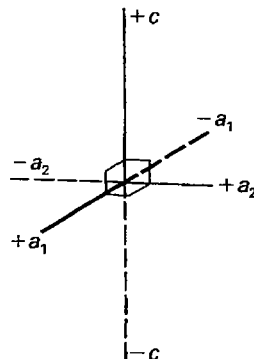
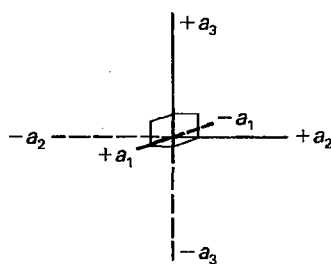
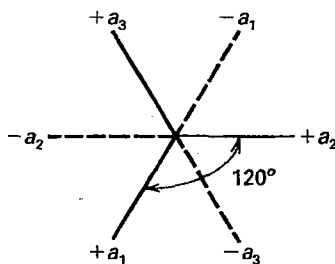
Ao descrevermos cristais, é conveniente referir as formas externas ou a simetria interna a um conjunto de três (ou quatro) eixos de referência. Essas linhas de referência imaginárias são conhecidas como **eixos cristalográficos** e são designadas ***a***, ***b*** e ***c***, exceto no sistema hexagonal, que tem quatro eixos cristalográficos, a_1, a_2, a_3 e ***c*** (Figs. 6.25, 6.26). A notação de *a*, *b* e *c* indica que cada eixo tem um comprimento diferente. As

$a \neq b \neq c$
$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$
Triclínico

$a \neq b \neq c$
$\beta > 90°; \alpha = \gamma = 90°$
Monoclínico

FIGURA 6.25 Ilustrações dos eixos cristalográficos em cada um dos seis sistemas cristalinos. As três direções são denominadas *a*, *b* e *c*, a não ser que a simetria torne-as equivalentes. A vertical é denominada de *c*, exceto no sistema isométrico, no qual todos os eixos são iguais. Os dois eixos horizontais são denominados de *a* e *b*. Se forem iguais, receberão a mesma letra, como a_1 e a_2. No sistema hexagonal, há três eixos horizontais iguais denominados de a_1, a_2 e a_3. Ver na Tabela 6.5 a relação entre a notação de simetria (como no sistema de Hermann-Mauguin) e os eixos cristalográficos.
* O símbolo ≠ implica em desigualdade por causa de simetria; igualdade acidental pode ocorrer.

$a \neq b \neq c$
$\alpha = \beta = \gamma = 90°$
Ortorrômbico

$a = b \neq c; a = a_1; b = a_2$
$\alpha = \beta = \gamma = 90°$
Tetragonal

$a_1 = a_2 = a_3$, interceptando-se a 120°.
c é perpendicular ao plano com a_1, a_2, a_3
Hexagonal

$a_1 = a_2 = a_3$
todos os eixos a 90° entre si
Isométrico

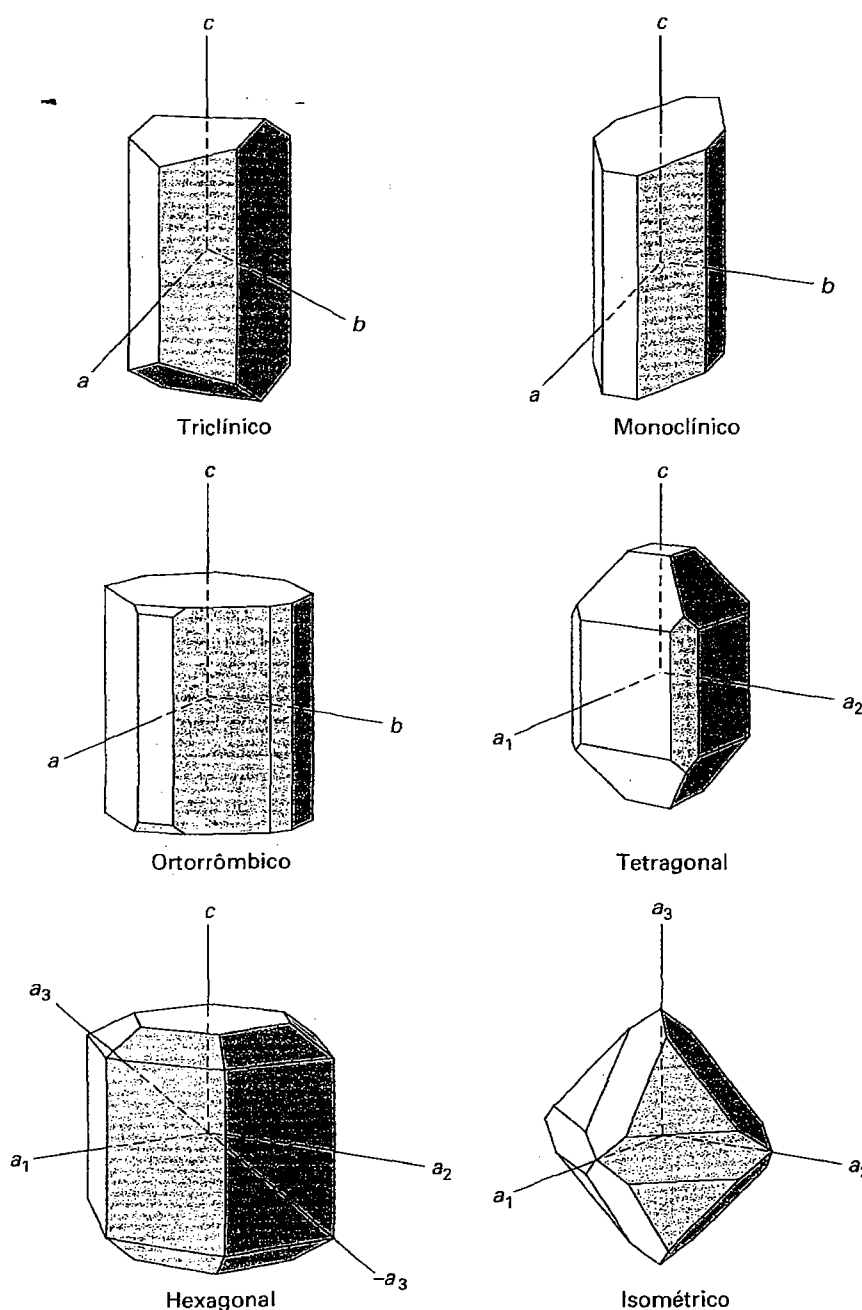



FIGURA 6.26 Representação gráfica da relação entre a morfologia dos cristais e a escolha dos eixos cristalográficos. Estes desenhos em perspectiva fornecem somente uma visualização qualitativa. Na Fig. 6.25 são fornecidos os comprimentos relativos dos eixos e ângulos entre eles.

extremidades desses eixos são designadas (+) ou (−) com a seguinte orientação: a extremidade positiva de *a* está na frente, a extremidade positiva de *b* fica à direita e a extremidade positiva de *c* fica em cima. Os ângulos entre as terminações positivas dos eixos são convencionalmente designados pelas letras gregas α, β e γ. O ângulo α está entre os extremos dos eixos *b* e *c*, β se situa entre *a* e *c*, e γ fica entre *a* e *b*.

Os seis sistemas cristalinos são definidos com base nos comprimentos relativos dos eixos cristalográficos e nos ângulos entre eles (ver também as Figs. 6.25 e 6.26):

Triclínico. Três eixos de comprimento desigual (*a*, *b*, *c*), todos se interceptando em ângulos diferentes (oblíquos) ($\beta \neq \alpha \neq \gamma$).

Monoclínico. Três eixos de comprimento desigual (*a*, *b*, *c*), dois dos quais inclinados entre si em ângulo oblíquo, com o terceiro perpendicular ao plano que contém os outros dois ($\beta \neq 90°, \alpha = \gamma = 90°$).

Ortorrômbico. Três eixos mutuamente perpendiculares, todos com comprimento desigual ($a, b, c, \alpha = \beta = \gamma = 90°$).

Tetragonal. Três eixos mutuamente perpendiculares, dois dos quais (os eixos horizontais) são de igual comprimento (a_1 e a_2), mas o eixo vertical (*c*) é menor ou maior que os outros dois ($a_1 = a_2 \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90°$).

Hexagonal. Esse sistema tem quatro eixos cristalográficos: três eixos horizontais iguais (a_1, a_2 e a_3) que jazem em um plano, com suas extremidades positivas fazendo um ângulo de 120° entre si; o quarto eixo (vertical) tem comprimento diferente (c) e é perpendicular ao plano dos outros três ($a_1 = a_2 = a_3 \neq c$; $\beta = 90°$).

Isométrico. Três eixos mutuamente perpendiculares com o mesmo comprimento ($a_1 = a_2 = a_3$) ($a_1 = a_2 = a_3$; $\alpha = \beta = \gamma = 90°$).

Em geral, os eixos cristalográficos são locados paralelamente às interseções entre as principais faces. Esses eixos são, em muitos casos, fixados pela simetria inerente aos cristais e coincidem com eixos de simetria ou com normais aos planos de simetria (planos especulares). Por exemplo, no sistema monoclínico, o eixo de rotação binário é tomado como o eixo cristalográfico b, sendo b perpendicular ao plano especular. No sistema isométrico, os eixos a são os eixos ternários de simetria na classe cristalina de maior simetria (ver Tabela 6.5 para uma sinopse da inter-relação entre elementos de simetria e a escolha dos eixos cristalográficos). Em alguns cristais, pode haver mais de uma possibilidade de escolha dos eixos cristalográficos quando a seleção é feita com base somente na morfologia. De forma ideal, os eixos devem ser paralelos às arestas da cela unitária, e seus comprimentos proporcionais a estas. Uma representação gráfica da relação entre os eixos cristalográficos escolhidos e a morfologia é mostrada na Fig. 6.26.

Notação cristalográfica de planos

O sistema de notação que é utilizado em cristalografia para referência a planos e eixos (ou zonas), e que é deduzido a partir das formas externas dos cristais, baseia-se na escolha adequada dos eixos e a partir de algumas medições simples. Essa notação é uma ferramenta poderosa para visualizar cristais e trabalhar com eles.

Interseções de faces

Uma face cristalina pode ser definida ao avaliarmos qual eixo (ou eixos) cristalinos ela intercepta. Assim, ao descrever uma face cristalina é necessário determinar o sistema cristalino ao qual o mineral pertence, para orientar adequadamente o cristal, e então determinar se uma face é paralela ou se intercepta os vários planos cristalográficos. Por exemplo, uma face pode ser paralela a dois eixos e interceptar o terceiro, ou ser paralela a um eixo e interceptar os outros dois, como também interceptar os três eixos. Além disso, deve-se determinar a qual

TABELA 6.5 Simetria característica e relações entre eixos de cristais e notações de simetria dos sistemas cristalinos

Classe cristalina	Sistema	Simetria característica	Notação de Hermann-Mauguin
1, $\bar{1}$	Triclínico	Somente simetria unitária (inversão ou identidade)	Como resultado da baixa simetria, não há condicionantes cristalográficas
2, m, $2/m$	Monoclínico	1 eixo binário de rotação e/ou plano especular	O eixo binário é tomado como o eixo b, e o plano especular (o plano a-c) é vertical (segunda orientação)
222, $mm2$ $2/m2/m2/m$	Ortorrômbico	3 direções mutuamente perpendiculares em torno da qual há uma simetria binária (2 ou m)	Os símbolos referem-se aos elementos de simetria na ordem a, b, c; os eixos binários coincidem com os eixos cristalográficos.
4, $\bar{4}$, $4/m$ 422, $4mm$ $\bar{4}2m$, $4/m2/m2/m$	Tetragonal	1 eixo quaternário	O eixo quaternário coincide com o eixo c; o segundo símbolo (quando presente) refere-se às direções axiais (a_1 e a_2); o terceiro símbolo (quando presente) corresponde a direções de 45° em relação a a_1 e a_2.
6, $\bar{6}$, $6/m$ 622, $6mm$ $\bar{6}m2$, $6/m2/m2/m$ 3, $\bar{3}$, 32, $3m$, $\bar{3}2/m$	Hexagonal*	1 eixo senário 1 eixo ternário	O primeiro número refere-se ao eixo c; o segundo e terceiro números (quando presentes) referem-se respectivamente a elementos de simetria paralelos e perpendiculares aos eixos cristalográficos a_1, a_2 e a_3.
23, $2/m\bar{3}$ 432, $\bar{4}3m$ $4/m\bar{3}2/m$	Isométrico	4 eixos ternários, cada um inclinado a 54°44′ em relação aos eixos cristalográficos (ver Fig. 6.18)	O primeiro número refere-se aos três eixos cristalográficos a_1, a_2 e a_3; o segundo número refere-se às quatro direções diagonais de simetria ternária (entre vértices de um cubo); o terceiro número ou símbolo (quando presente) refere-se às seis direções entre as arestas de um cubo.

* A orientação dos elementos de simetria correntemente utilizada em duas classes cristalinas do sistema hexagonal não é óbvia. São as classes $\bar{6}m2$ e $3m$. Embora a locação dos eixos senário e ternário seja clara, a locação do próximo elemento de simetria não é óbvia. Em $\bar{6}m2$, o terceiro símbolo (correspondente aos eixos de rotação binários) coincide com as perpendiculares a a_1, a_2 e a_3; as letras m são coincidentes com essas mesmas direções. Na notação $3m$ os m são locados em direções perpendiculares a a_1, a_2 e a_3.

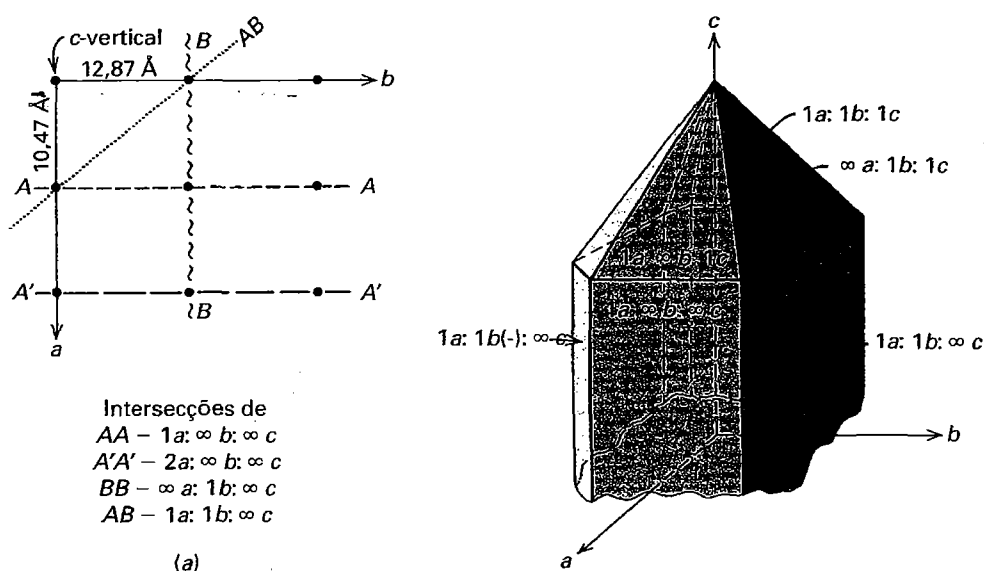



FIGURA 6.27 (a) Interseções de alguns planos (anotados por letras maiúsculas) em um retículo ortorrômbico visto perpendicularmente ao eixo *c*. As letras *a* e *b* representam direções cristalográficas no cristal e são equivalentes aos eixos *a* e *b* na figura da direita. Os quatro pontos na parte superior esquerda delineiam uma cela unitária. (b) Interseções de quatro faces cristalinas da metade superior de um cristal ortorrômbico. Algumas dessas interseções são mostradas em um plano, em (a).

distância *relativa* a face intercepta os diferentes eixos. A Figura 6.27 ilustra um plano *a-b* (visto a partir de *c*, como num plano) de um cristal ortorrômbico.

O retículo mostrado na Fig. 6.27a representa a repetição de uma unidade retangular com origem no canto superior esquerdo. Um plano *AA* do retículo (linhas curtas tracejadas na Fig. 6.27a) é paralelo aos eixos *b* e *c* e intercepta o eixo a certa distância (considerada como comprimento unitário) a partir da origem, ao longo do eixo *a*. Para indicar que a face intercepta um eixo, o comprimento no qual o eixo interceptado é registrado. Para indicar que a face é paralela a um eixo, e assim nunca intercepta esse eixo, emprega-se o símbolo ∞. As interseções para o plano *AA*, portanto, são: 1*a*, ∞*b*, ∞*c*. De forma similar, o plano *A'A'*, que é paralelo a AA, mas intercepta o eixo *a* a uma distância correspondente a dois comprimentos unitários (dois nós a partir da origem), teria interseções 2a, ∞*b*, ∞*c*. O plano *BB*, que é paralelo aos eixos *a* e *c* e que intercepta o eixo *b* a uma distância unitária, tem as seguintes interseções: ∞*a*, 1*b*, ∞*c*. O plano *AB* intercepta os dois eixos horizontais (*a* e *b*) a um comprimento unitário, mas é paralelo a *c*, levando a interseções 1*a*, 1*b*, ∞*c*. O plano que intercepta os três eixos em comprimento unitário de distância teria as interseções 1*a*, 1*b* e 1*c*. A Fig. 6.27b mostra, em um cristal ortorrômbico, várias faces cristalinas, algumas das quais são paralelas aos planos do retículo mostrado na Fig. 6.27a. Lembre que todos os eixos cristalográficos interceptam-se mutuamente no centro do cristal. Portanto, para determinar o comprimento relativo no qual uma face intercepta um eixo, o eixo deve começar no centro do cristal. Lembre também que interseções de faces mostradas nas faces cristalinas (na Fig. 6.27b) são valores estritamente *relativos* e não indicam comprimentos reais.

*Quando interseções são atribuídas às faces de um cristal, sem nenhum conhecimento das dimensões de sua cela unitária, uma face que cortar todos os três eixos recebe arbitrariamente as unidades 1*a, *1*b *e 1*c. Essa face, que é denominada **face unitária**, é geralmente a maior, caso haja várias faces cortando todos os três eixos. A Fig. 6.28 mostra um cristal ortorrômbico no qual todas as faces cortam todos os três eixos cristalográficos. A maior face (sombreada) interceptando todos os três eixos cristalográficos nas suas extremidades positivas é a face unitária. Suas interseções são 1*a*, 1*b* e 1*c*, conforme mostrado. As interseções da face menor acima dela podem agora ser

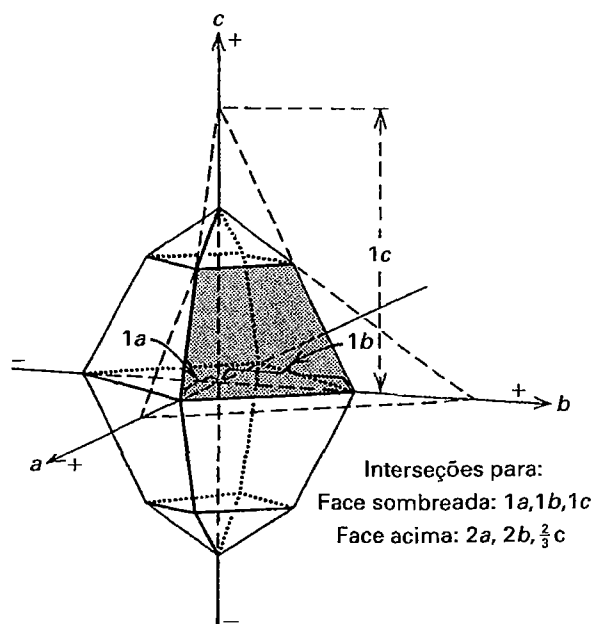



FIGURA 6.28 Interseções relativas das faces de um cristal ortorrômbico, onde todas as faces cortam os três eixos cristalográficos.

estimadas se estendermos as arestas desta face menor nas direções dos eixos *a* e *b*, anotando as distâncias em que os eixos são cortados, relativamente à face unitária. Essa face intercepta os eixos *a* e *b* a uma distância equivalente ao dobro do comprimento da face unitária, mas intercepta o eixo *c* a um comprimento equivalente a 2/3 daquela distância. Portanto, as interseções da face superior, tornam-se 2*a*, 2*b* e 2/3*c* em relação à face unitária. Essas interseções podem ser divididas pelo fator 2, resultando 1a, 1*b* e 1/3*c*. Esse exemplo ilustra o fato de que as unidades 1*a* 1*b* não representam distâncias verdadeiras nas quais os eixos cristalográficos são cortados, expressando apenas valores relativos. As interseções de uma face não têm qualquer relação com o seu tamanho, pois *uma face pode ser movida paralelamente a si mesma por qualquer distância sem que haja mudança nos valores relativos das suas interseções com os eixos cristalográficos*.

Índices de Miller

Vários métodos de notação foram criados para expressar as interseções das faces cristalinas com os eixos dos cristais. O de uso mais universal é o sistema de índices proposto por W.H. Miller, que tem muitas vantagens em relação ao sistema de interseções de faces descrito anteriormente.

Os **índices de Miller** de uma face *consistem em uma série de números inteiros que foram derivados das interseções por meio de inversão e, se necessário, com subsequente simplificação de frações.*

Os índices de uma face são sempre atribuídos para que os três números (quatro no sistema hexagonal) refiram-se respectivamente aos eixos *a*, *b* e *c*, e, portanto, as letras que indicam os eixos são omitidas. Da mesma forma que as interseções, os índices de Miller expressam uma razão, mas, para abreviar, o sinal da razão é omitido.

Com referência à Fig. 6.28, as duas faces superiores, que cortam os elementos positivos dos eixos cristalográficos, têm interseções 1*a*, 1*b*, 1*c*, e 2*a*, 2*b*, 2/3*c*, respectivamente. A inversão dessas interseções leva a 1/1 1/1 1/1 e 1/2 1/2 3/2, respectivamente. Na face unitária, isso se reduz a um índice de Miller (111). Na face superior, a simplificação das frações, todas multiplicadas por 2, leva a um índice de Miller (113). O índice de Miller (111) é lido como "um-um-um". Os índices de Miller são colocados entre *parênteses* para que sejam distinguidos dos símbolos similares utilizados para designar formas cristalinas, zonas e direções axiais (ver o texto a seguir). As vírgulas são usadas nos índices de Miller somente quando números de dois dígitos aparecem, como em (1,14,3).

Exemplos adicionais de conversões de interseções em índices de Miller para um retículo isométrico e faces cristalinas são mostrados na Fig. 6.29. Nas faces que interceptam extremidades negativas de eixos cristalinos, é colocada uma barra sobre o número apropriado, como mostra a Fig. 6.30. Por exemplo, $(1\bar{1}1)$ é lido como "um, menos um, um", ou "um, barra um, um". Note que, quando $\bar{1}$ ("barra um") é parte de uma representação de índice de Miller, ***não é*** o mesmo que um eixo de rotoinversão, que se refere a um elemento de simetria. (Uma animação interativa sobre a derivação de índices de Miller está disponível no módulo II do CD-ROM, na Seção "Crystallography: Miller Indices").

Quando as interseções exatas não são conhecidas, é conveniente em alguns casos utilizar um *símbolo geral* (*hkl*) para os índices de Miller. Nesse caso, *h*, *k* e *l* são, respectivamente, inversos das interseções racionais, porém indefinidos, ao longo dos eixos *a*, *b* e *c*. O símbolo (*hkl*) indicaria que uma face corta todos os três eixos cristalográficos sem implicar

Interseções de:
AA – 1 : ∞ : ∞
A'A' – 2 : ∞ : ∞
BB – ∞ : 1 : ∞
AB – 1 : 1 : ∞

Índices de Miller de:

$$AA - \frac{1}{1}\frac{1}{\infty}\frac{1}{\infty} = 100$$

$$A'A' - \left(\frac{1}{2}\frac{1}{\infty}\frac{1}{\infty}\right) \times 2 = 100$$

$$BB - \frac{1}{\infty}\frac{1}{1}\frac{1}{\infty} = 010$$

$$AB - \frac{1}{1}\frac{1}{1}\frac{1}{\infty} = 110$$

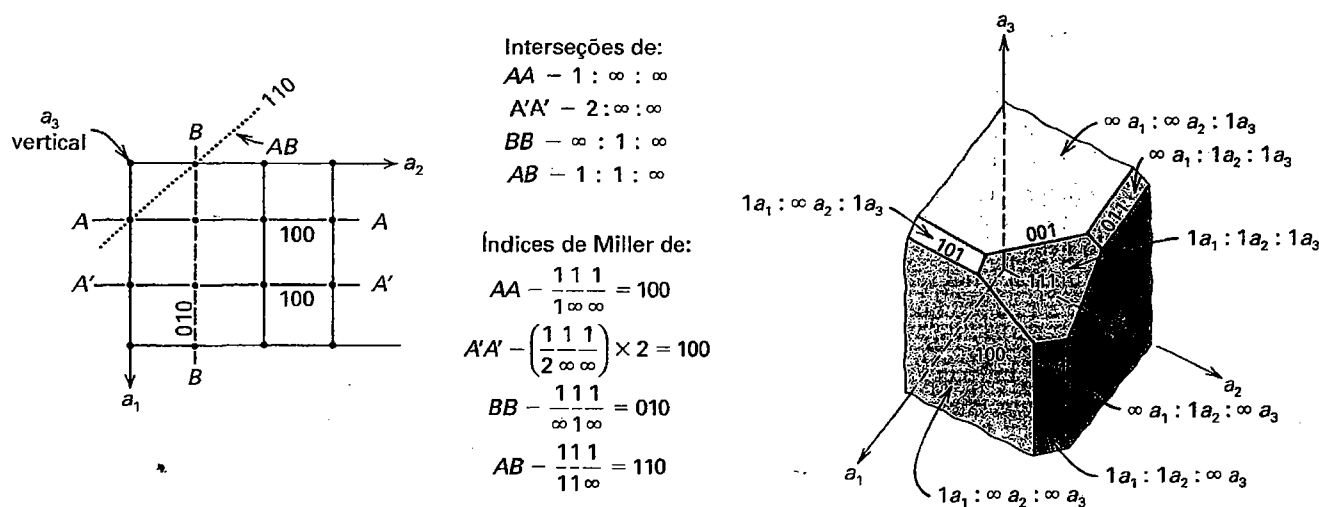



FIGURA 6.29 (a) Vista em plano mostrando interseções e índices de Miller de alguns planos em um retículo isométrico. (b) Interseções e índices de Miller de algumas faces que modificam os vértices e arestas de um cubo.

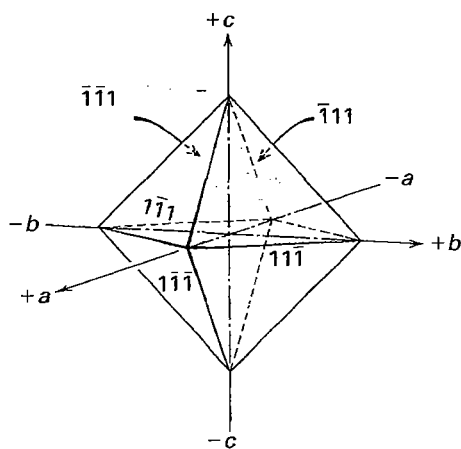



FIGURA 6.30 Índices de Miller para faces respectivamente em extremidades positivas e negativas de eixos cristalográficos.

em unidades relativas ao longo destes eixos. Se uma face for paralela a um dos eixos cristalográficos, um 0 é usado (pois $1/\infty = 0$). E, se a face intercepta os outros dois eixos, os símbolos gerais seriam escritos (0*kl*), (*h*0*l*) e (*hk*0). Pode-se considerar que uma face paralela a dois dos eixos intercepta o terceiro na unidade, e os índices seriam, portanto: (100), (010) ou (001), como também seus equivalentes negativos ($\bar{1}00$), ($0\bar{1}0$) e ($00\bar{1}$).

Nos primórdios dos estudos dos cristais, descobriu-se que, para uma face particular, os índices sempre poderiam ser expressos como números inteiros ou zero. Isso é conhecido como **lei dos índices racionais.**

Cristais pertencentes ao sistema hexagonal são distintos dos outros sistemas por possuírem um único eixo que tem simetria ternária ou senária. Esse único eixo é perpendicular ao plano que contém três eixos idênticos, a_1, a_2 e a_3. Devido à presença de quatro eixos cristalográficos, em vez de três, como nos outros sistemas, um sistema de indexação de cristais com quatro números foi desenvolvido. Esse é conhecido como sistema de indexação Miller-Bravais. Os índices derivam das interseções com os eixos da mesma forma que os índices de Miller com três números. A Figura 6.31 ilustra a conversão de interseções no sistema de quatro eixos para índices de Bravais-Miller, para três faces cristalinas com diferentes orientações. O símbolo geral neste sistema de indexação é ($h\ k\ \bar{i}\ l$), em que as três primeiras letras referem-se aos eixos a_1, a_2 e a_3 e a última letra a *c*. Lembre que as extremidades positivas dos eixos *a* são separadas por 120°, e que, portanto, a extremidade negativa do eixo a_3 bissecta a_1 e a_2. Nessa notação, $h + k + i = 0$ invariavelmente. Por exemplo, no caso das três faces indexadas na Fig. 6.31:

$(1\ 0\ \bar{1}\ 0), 1 + 0 - 1 = 0$
$(1\ 1\ \bar{2}\ 0), 1 + 1 - 2 = 0$
$(1\ 1\ \bar{2}\ 1), 1 + 1 - 2 = 0$

Zonas

Uma das características mais conspícuas em muitos cristais é o arranjo de um grupo de faces com arestas de intersecção paralelas. Uma **zona** é uma coleção de faces com arestas paralelas. Uma linha que passa pelo centro de um cristal e que é paralela às linhas das interseções de faces é denominada **eixo de zona.** Na Fig. 6.32 as faces *m'*, *a*, *m* e *b* estão em uma zona; *b*, *r*, *c* e *r'* estão em outra. As linhas, designadas como [001] e [100], são os respectivos eixos de zonas. Isso indica que as faces *m'*, *a*, *m* e *b* interceptam-se em uma linha paralela a [001] e *b*, *c*, *r* e *r'* paralelamente a [100].

Uma zona é indicada por um símbolo similar àquele dos índices de Miller para faces, mas os símbolos de zona são inclusos em colchetes, tais como a expressão generalizada [*uvw*], para distingui-los dos símbolos de face e de forma (isso é, ( ) e { } respectivamente). Duas faces não paralelas quaisquer definem uma zona. Para determinar o eixo de zona de duas faces (*hkl*) e (*pqr*), o método geralmente utilizado é escrever duas vezes o símbolo de uma face e, diretamente abaixo, o símbolo da outra face repetido duas vezes. O primeiro e o último dígitos de cada linha são desconsiderados e os números restantes, interligados por setas inclinadas, são multiplicados. Em cada conjunto, o produto de 2 é subtraído do produto de 1:

Como exemplo específico, considere que *m*, na Fig. 6.32, é (*hk*0), com índices (110) e que *b* é (010). Assim, o eixo da zona é [001], como é mostrado na figura, pois todas as arestas são paralelas a *c*.

Forma dos cristais

O termo **morfologia** é comumente usado para indicar a aparência externa ou a forma dos cristais. Em cristalografia, a forma externa é denotada pela palavra **hábito** (veja o Capítulo 2), enquanto **forma** é utilizada com um sentido especial e restrito.

Uma **forma** *consiste em um grupo de faces cristalinas, todas com a mesma relação aos elementos de simetria.*

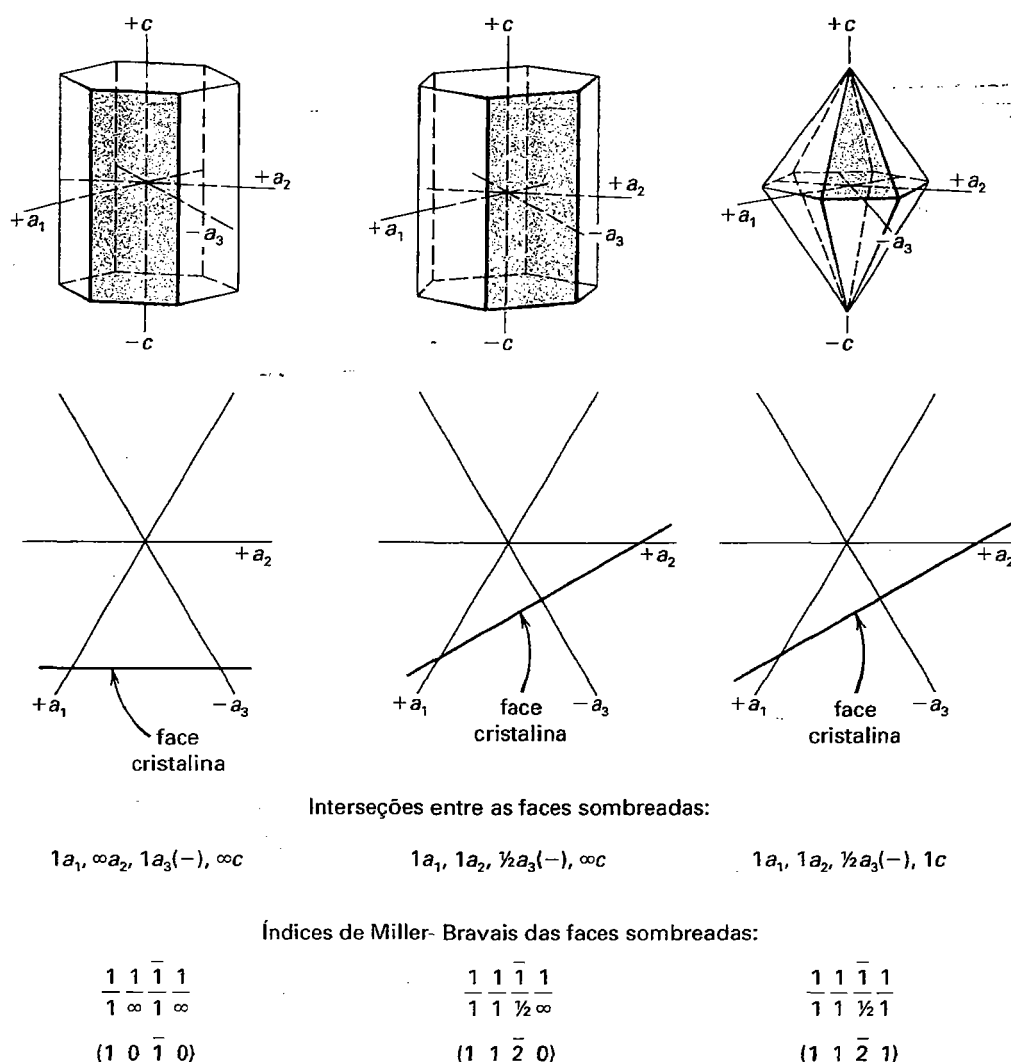



FIGURA 6.31 Derivação do índice de Miller-Bravais de quatro dígitos a partir das interseções entre três diferentes faces cristalinas no sistema hexagonal.

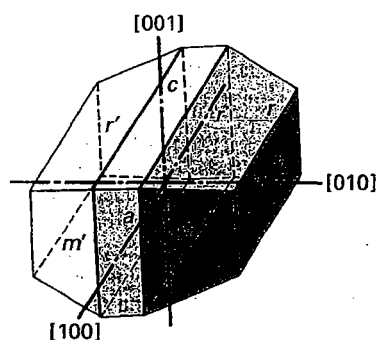



FIGURA 6.32 Zonas do cristal e eixos de zona indicados por índices de Miller entre colchetes. As interseções entre faces *m'*, *a*, *m* e *b* pertencem à zona [001] e as interseções das faces *r'*, *c*, *r* e *b* pertencem à zona [100].

As formas têm as mesmas propriedades químicas e físicas, pois são todas compostas por átomos de mesma natureza com o mesmo arranjo geométrico (ver a Fig. 6.22). Nas representações gráficas de cristais, cada face pertencente à mesma forma é nomeada com a mesma letra (Fig. 6.33).

É importante entender a relação entre forma e o conteúdo de simetria de um cristal. Se uma face individual de uma forma for selecionada e forem aplicadas todas as operações de simetria da classe cristalina, podem-se gerar as faces restantes naquela forma. Por exemplo, o desenvolvimento inteiro da forma para a face cristalina (111), com base no conteúdo de simetria de duas classes cristalinas, $\bar{1}$ (no sistema triclínico) e $4/m\ \bar{3}\ 2/m$ (no sistema isométrico), é mostrado na Fig. 6.34. No caso da simetria $\bar{1}$ (que é equivalente ao centro de simetria), uma face adicional é gerada pela in-

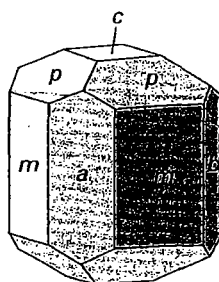



FIGURA 6.33 Utilização de letras para nomear formas em ilustrações de cristais. É utilizada a mesma letra para faces que pertencem à mesma forma.

versão da face original (111) por meio da origem dos três eixos cristalográficos. Essa face adicional terá índices (111). Essa forma consiste em somente duas faces paralelas, e é conhecida como **pinacoide**. Para a face 111 do sistema isométrico, os elementos de simetria para $4/m\ \bar{3}\ 2/m$ vão gerar sete faces adicionais equivalentes a (111), com índices $(\bar{1}11)$ (111) (111) (111) (111) (111). Cada uma das faces corta todos os três eixos cristalográficos em comprimentos iguais e, portanto, tem a mesma relação com os elementos de simetria. Essa forma é conhecida como um **octaedro**. Assim, *o número de faces que pertence a uma forma é uma função do conteúdo de simetria do cristal (ou grupo pontual)*. A distribuição de formas nos 32 grupos pontuais é fornecida nas tabelas A2.1 a A3.4, no Apêndice 3.

Embora as faces de uma forma possam ter diferentes tamanhos e aparências devido à distorção do cristal (ver Fig. 2.2), sua similaridade é frequentemente evidenciada por estriações naturais, figuras de corrosão ou crescimentos, conforme mostrado na Fig. 6.35. Um cubo de pirita tem a forma de um cubo, mas, observado em detalhe, pode-se ver que as seis diferentes faces têm estrias em diferentes direções e são relacionadas entre si por rotação ternária. Em alguns cristais, as diferenças entre faces de diferentes formas pode ser notada somente por meio de corrosão com ácido. Nas Figs. 6.35a e b,

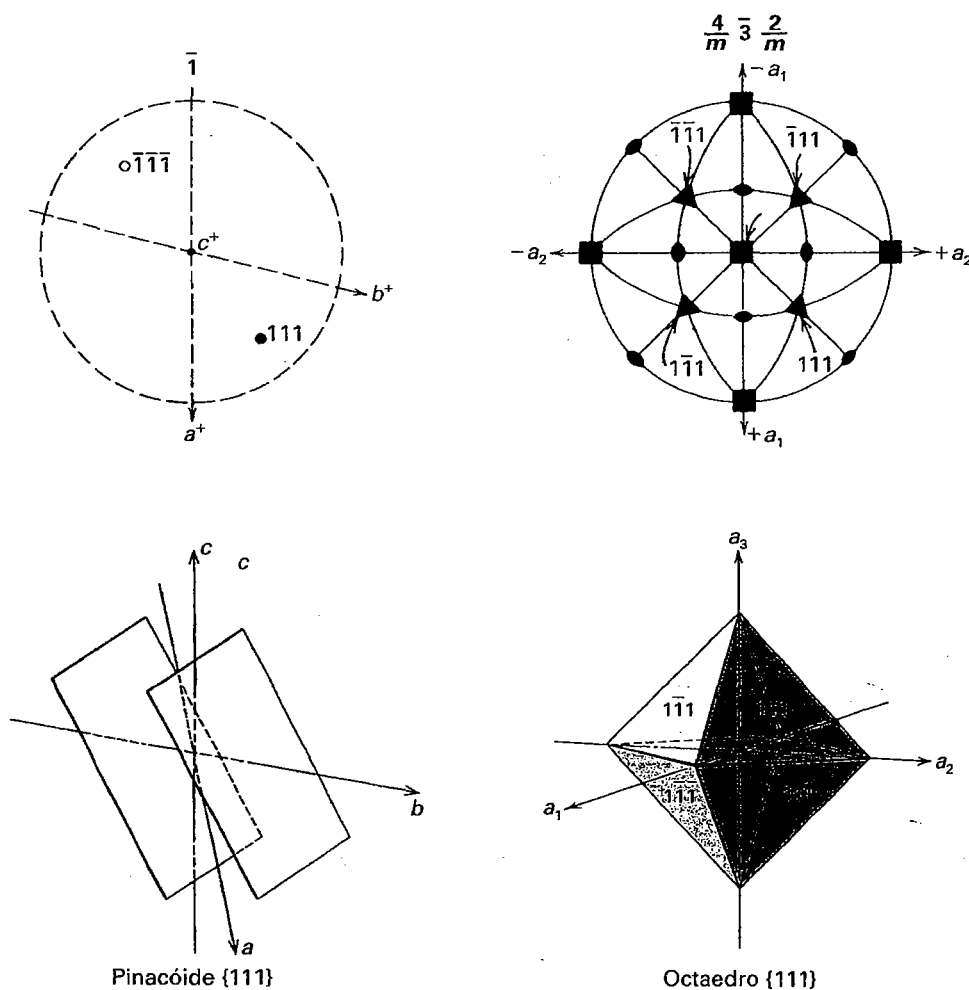



FIGURA 6.34 Desenvolvimento de uma forma a partir de uma face com índice de Miller (111) nas classes cristalinas $\bar{1}$ e $4/m\ \bar{3}\ 2/m$. No caso da simetria $\bar{1}$, somente uma forma com duas faces, um pinacoide, se desenvolve. Para a classe $4/m\ \bar{3}\ 2/m$, sete outras faces se desenvolvem para formar um octaedro. Na ilustração em cima e à esquerda, o polo para a face (111) coincide com a posição do eixo ternário de rotoinversão. As faces no topo dos cristais são geralmente representadas como pontos, e aquelas na parte inferior, por círculos abertos. No octaedro, somente as posições das quatro faces da frente são mostradas por índices de Miller; há um conjunto similar de quatro faces atrás.

(*a*)

(*b*)

(*c*)

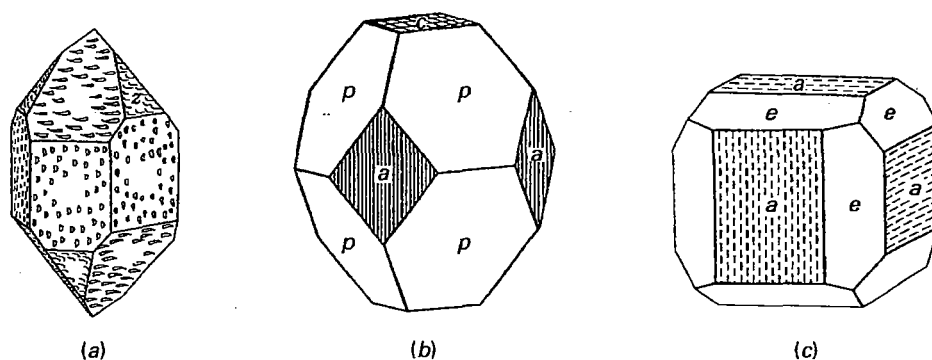



FIGURA 6.35 Formas diferentes comumente se manifestam com aparência diferente, tais como estriações. (a) Quartzo – hexagonal. (b) Apofilita – hexagonal. (c) Pirita – isométrica.

os cristais têm três formas, cada uma das quais com aparência física diferente das outras e marcada com uma letra; na Fig. 6.35c, há duas formas.

Os índices de Miller também podem ser usados como índices de forma e são então colocados entre chaves, como em $\{hkl\}$, ou, por exemplo, {010}. Assim, na Fig. 6.34, (111) se refere a uma face específica, enquanto {111} engloba todas as faces daquela forma. Ao escolher um símbolo de forma, é desejável selecionar, se possível, o símbolo de face com dígitos positivos: 111 ao invés de {111}. *Em cada classe de cristais, há uma forma cujas faces interceptam todos os eixos cristalográficos em diferentes comprimentos;* essa é a **forma geral**, $\{hkl\}$. Todas as outras formas que possam estar presentes são **formas especiais**. Nos sistemas ortorrômbico, monoclínico e triclínico, {111} é uma forma geral, pois as unidades de comprimento ao longo de cada eixo cristalográfico são diferentes ($a \neq b \neq c$). Em sistemas cristalinos de simetria mais alta nos quais as distâncias unitárias ao longo de um ou mais eixos cristalográficos são as mesmas, uma forma geral deve interceptar os eixos semelhantes em diferentes múltiplos do comprimento unitário. Assim, {121} é uma forma geral no sistema tetragonal (porque $a_1 = a_2 = a_3$). O conceito de forma geral pode também ser relacionado aos elementos de simetria de uma classe cristalina específica. Uma face (hkl) não será paralela ou perpendicular a um eixo ou plano de simetria, seja qual for a classe cristalina. Uma forma especial, entretanto, consiste em faces que são paralelas ou perpendiculares aos elementos de simetria, em uma dada classe cristalina. Na maior parte das classes de cristais, a forma geral consiste em um número de faces maior que qualquer forma especial da mesma classe (ver também as Tabelas A3.1 a A3.4 no Apêndice 3).

Na Fig. 6.34, uma forma com duas faces e uma forma com oito faces foram desenvolvidas. A forma de duas faces {111} da classe cristalina $\bar{1}$ é tida como uma *forma aberta*, por consistir em duas faces paralelas que não encerram o espaço (ver também a Fig. 6.36). A forma de oito faces {111} da classe $4/m\ 3\ 2/m$ é uma forma fechada, pois as oito faces, juntas, encerram espaço (ver as Figs. 6.30 e 6.34). Um cristal pode consistir em uma única forma, se a mesma for fechada. Entretanto, como qualquer combinação de formas necessita encerrar espaço, um mínimo de duas formas abertas é necessário. As duas podem coexistir ou estar combinadas com outras formas fechadas ou abertas. As várias combinações de formas compatíveis são dadas nas Tabelas A3.1 a A3.4, no Apêndice 3.

Nomes de formas

Neste texto, é utilizado um esquema de nomenclatura de formas originalmente proposto por Groth em 1895 e modificado por A.F. Rogers em 1935. Esse esquema reconhece 48 tipos de formas cristalinas com base nas relações angulares das faces cristalinas. Dessas 48 formas, 32 são as formas gerais nas 32 classes de cristais (ou grupos pontuais); 10 são formas especiais, fechadas, do sistema isométrico; e 6 são formas abertas especiais (prismas) dos sistemas hexagonal e tetragonal. Nesse esquema de nomenclatura, o nome de cada uma das 32 formas gerais, $\{hkl\}$ (ou $\{hk\bar{i}l\}$ no sistema hexagonal) vem a ser também o nome descritivo de cada uma das 32 classes de cristais. Por exemplo, em $\bar{1}$ a forma geral $\{hkl\}$ é uma face de duas faces conhecida como um *pinacoide*, e o nome descritivo para $\bar{1}$ é *classe pinacoidal*. Da mesma forma, o nome da forma geral $\{hkl\}$ em $4/m2/m2/m$ (do sistema tetragonal) é *bipirâmide ditetragonal*; correspondentemente, a classe $4/m2/m2/m$ é comumente denominada de *classe bipiramidal-ditetragonal*. Uma discussão mais aprofundada a respeito das classes cristalinas e de suas formas pode ser encontrada no Capítulo 9.

Outro sistema similar de nomenclatura das formas foi desenvolvido pelos cristalógrafos do Instituto Fedorov, de Moscou, Rússia. Entretanto, devido à simplicidade, o esquema de Groth-Rogers é usado no presente texto. Embora os nomes de formas sejam frequentemente úteis, tais nomes não são absolutamente necessários, pois uma forma é definida unicamente por uma combinação dos seus índices de Miller e pela notação de Herrmann-Mauguin da simetria do seu grupo pontual.

Ilustração e descrição das formas

As formas listadas nas Tabelas 6.6 e 6.7 são ilustradas na Fig. 6.36. No caso dos prismas, pirâmides e bipirâmides (números 5 a 25 na Fig. 6.36), as representações tridimensionais não conseguem ilustrar adequadamente as formas das seções transversais. Por esse motivo, os vários prismas numerados de 5 a 11 são acompanhados de uma seção transversal perpendicular ao eixo longo do prisma; as formas de outras seções transversais representam seções perpendiculares aos eixos mais longos das pirâmides (números 12 a 18) e bipirâmides (números 19 a 25). O conteúdo total de simetria de cada uma dessas formas é discutido detalhadamente em "Dezenove dos trinta e dois grupos pontuais", no Capítulo 9. A seguir, temos uma breve discussão das 48 formas, sendo que os números se referem à Fig. 6.36. Para a distribuição dessas formas em função das 32 classes cristalinas, veja as Tabelas A3.1 a A3.4, no Apêndice 3.

TABELA 6.6 Os nomes dos 33 diferentes tipos de formas cristalinas não isométricas*

Nome de acordo com o sistema de Groth-Rogers	Número de faces
1. Pédio	1
2. Pinacoide	2
3. Domo	2
4. Esfenoide	2
5. Prisma rômbico	4
6. Prisma trigonal	3
7. Prisma ditrigonal	6
8. Prisma tetragonal	4
9. Prisma ditetragonal	8
10. Prisma hexagonal	6
11. Prisma dihexagonal	12
12. Pirâmide rômbica	4
13. Pirâmide trigonal	3
14. Pirâmide ditrigonal	6
15. Pirâmide tetragonal	4
16. Pirâmide ditetragonal	8
17. Pirâmide hexagonal	6
18. Pirâmide dihexagonal	12
19. Bipirâmide rômbica	8
20. Bipirâmide trigonal	6
21. Bipirâmide ditrigonal	12
22. Bipirâmide tetragonal	8
23. Bipirâmide ditetragonal	16
24. Bipirâmide hexagonal	12
25. Bipirâmide dihexagonal	24
26. Trapezoedro trigonal	6
27. Trapezoedro tetragonal	8
28. Trapezoedro hexagonal	12
29. Escalenoedro tetragonal	8
30. Escalenoedro hexagonal	12
31. Romboedro	6
32. Disfenoide rômbico	4
33. Disfenoide tetragonal	4
Número total de formas = 33	

* É fornecido o número de faces em cada forma. Os números à esquerda referem-se à Fig. 6.36.

TABELA 6.7 Os nomes dos 15 diferentes tipos de formas do sistema isométrico*

Nome de acordo com o sistema de Groth-Rogers	Número de faces
34. Cubo	6
35. Octaedro	8
36. Dodecaedro (rômbico)	12
37. Tetrahexaedro	24
38. Trapezoedro	24
39. Trisoctaedro	24
40. Hexaoctaedro	48
41. Tetraedro	4
42. Tristetraedro	12
43. Dodecaedro deltoide	12
44. Hextetraedro	24
45. Giroide	24
46. Piritoedro	12
47. Diploide	24
48. Tetartoide	12

* É fornecido o número de faces em cada forma. Os números à esquerda referem-se à Fig. 6.36.

Pédio. Uma forma composta de uma única face (1).

Pinacoide. Uma forma aberta composta de duas faces paralelas (2).

Domo. Uma forma consistindo em duas faces simétricas não paralelas em relação a um plano especular (*m*) (3).

Esfenoide. Duas faces simétricas não paralelas em relação a um eixo de rotação binário (4).

Prisma. Uma forma aberta composta de 3, 4, 6, 8 ou 12 faces, todas paralelas ao mesmo eixo. Com exceção para alguns prismas do sistema monoclínico, o eixo é um dos planos cristalográficos (5–11).

Pirâmide. Uma forma aberta composta de 3, 4, 6, 8 ou 12 formas que se encontram em um ponto (12–18).

Bipirâmide. Uma forma fechada tendo 6, 8, 12, 16 ou 24 faces (19–25). Uma bipirâmide pode ser considerada como a junção de duas pirâmides, por reflexão de uma delas na outra, por meio de um plano especular horizontal. As faces encontram em dois pontos.

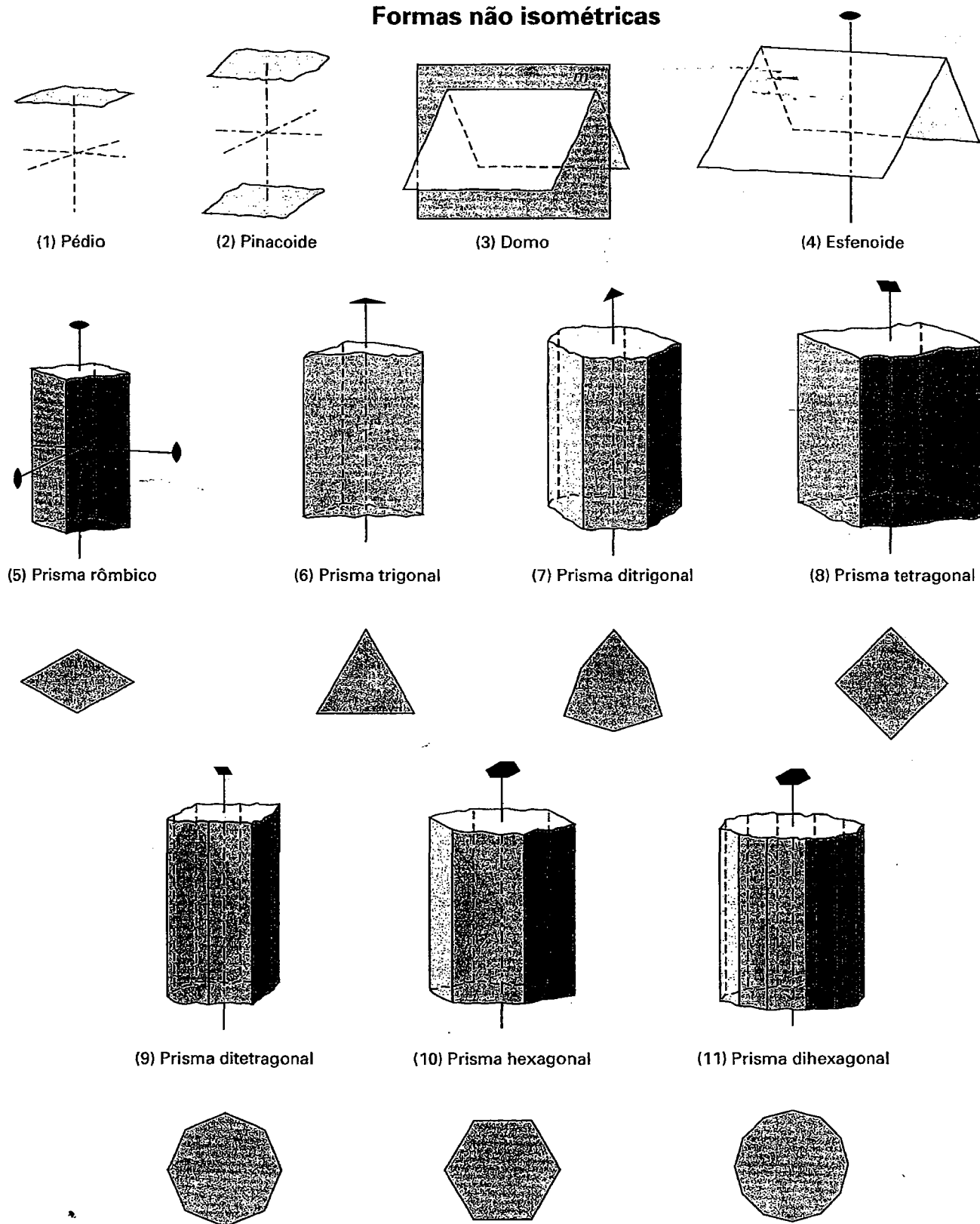
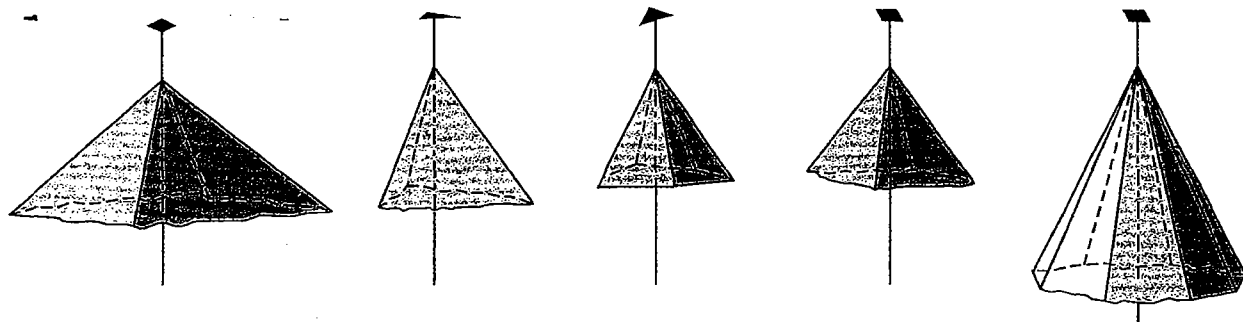
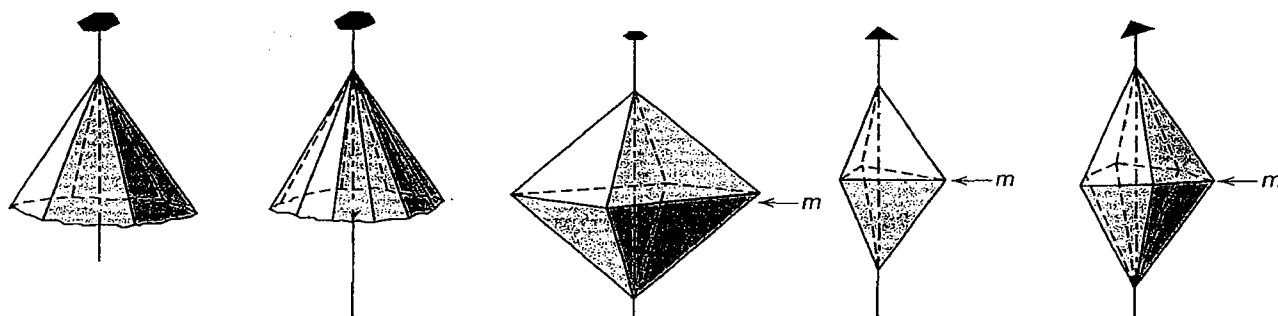
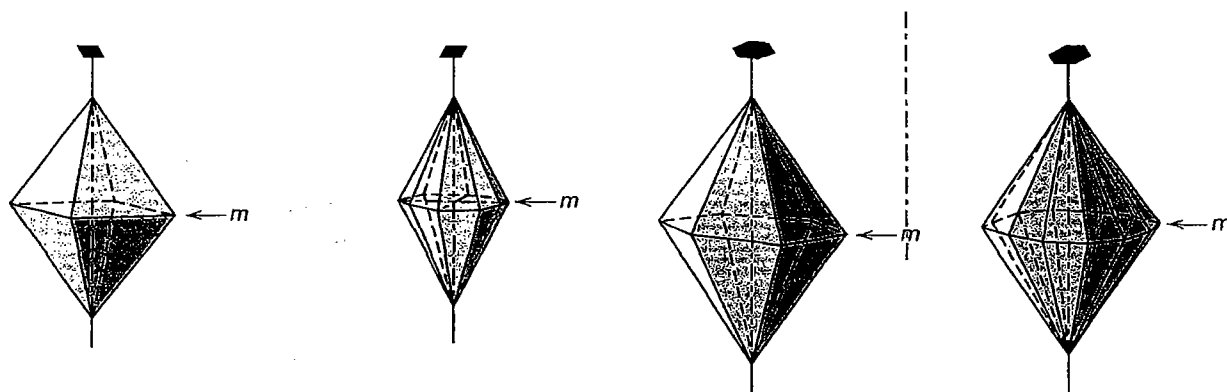
Trapezoedro. Uma forma fechada que tem 6, 8 ou 12 faces no total, sendo que 3, 4 ou 6 faces superiores são deslocadas em relação a 3, 4 ou 6 faces inferiores (26–28). Essas formas são resultados da combinação de um eixo ternário, quaternário ou senário combinado com eixos binários perpendiculares. Além disso, há um *trapezoedro* isométrico (38), que é uma forma com 24 faces. Em um trapezoedro individual bem formado, cada face é um trapézio.

(continua)

FIGURA 6.36 As 48 diferentes formas de cristais e alguns dos seus elementos de simetria.

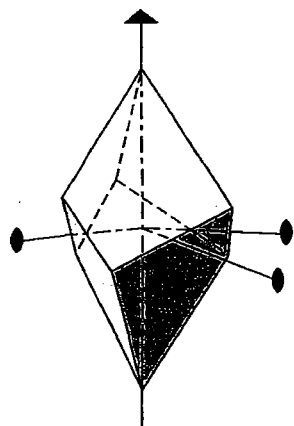
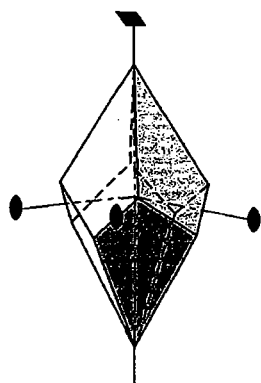
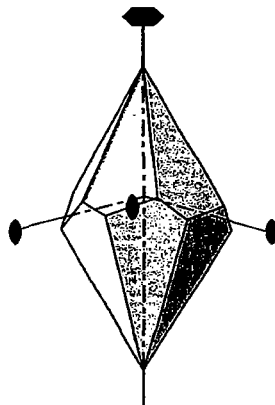
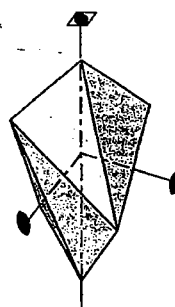
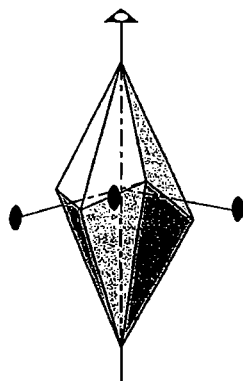
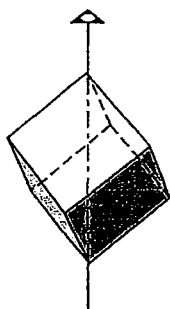
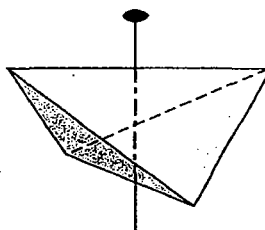
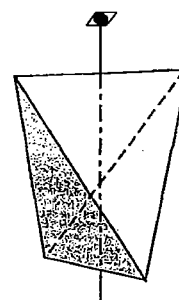
Formas não isométricas (continuação)

(12) Pirâmide rômbica (13) Pirâmide trigonal (14) Pirâmide ditrigonal (15) Pirâmide tetragonal (16) Pirâmide ditetragonal

(17) Pirâmide hexagonal (18) Pirâmide dihexagonal (19) Bipirâmide rômbica (20) Bipirâmide trigonal (21) Bipirâmide ditrigonal

(22) Bipirâmide tetragonal

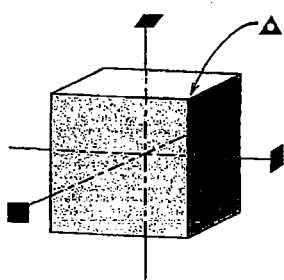
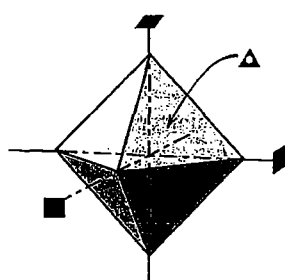
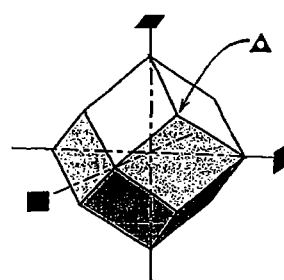
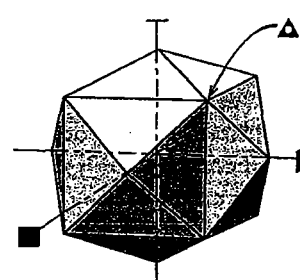
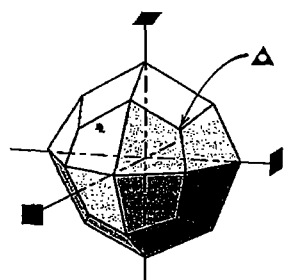
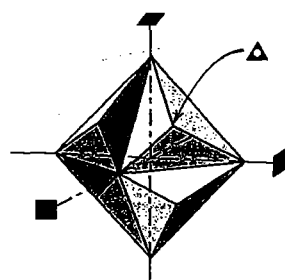
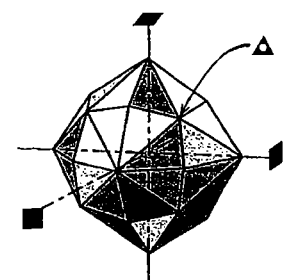
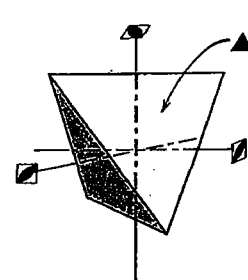
(23) Bipirâmide ditetragonal

(24) Bipirâmide hexagonal

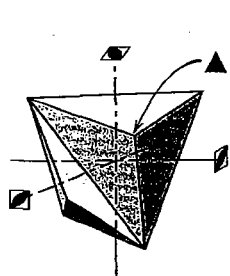
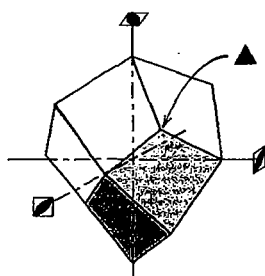
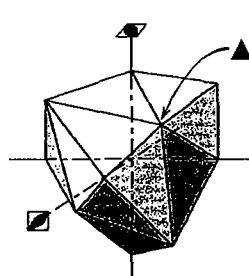
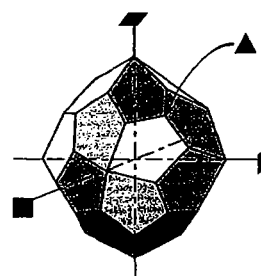
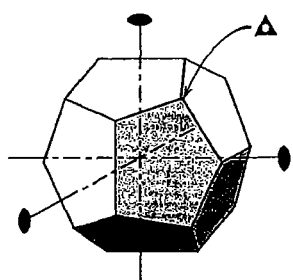
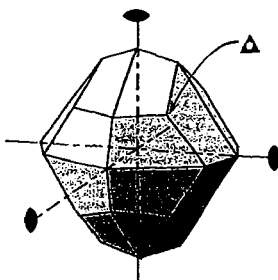
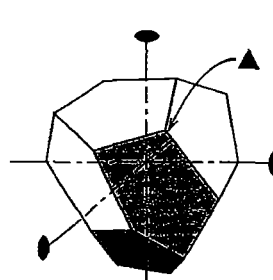
(25) Bipirâmide dihexagonal

(continuação da Fig. 6.36)

Formas não isométricas (continuação)

(26) Trapezoedro trigonal

(27) Trapezoedro trigonal

(28) Trapezoedro hexagonal

(29) Trapezoedro tetragonal

(30) Escalenoedro hexagonal

(31) Romboedro

(32) Disfenoide rômbico

(33) Disfenoide tetragonal

Formas isométricas

(34) Cubo (hexaedro)

(35) Octaedro

(36) Dodecaedro

(37) Tetrahexaedro

(38) Trapezoedro

(39) Trisoctaedro

(40) Hexaoctaedro

(41) Tetraedro

(continuação da Fig. 6.36)

Formas isométricas (continuação)

(42) Tristetraedro (43) Dodecaedro deltoide (44) Hextetraedro (45) Giroide

(46) Piritoedro (47) Diploide (48) Tetartoide *(continuação da Fig. 6.36)*

Escalenoedro. Uma forma fechada com 8 ou 12 faces (29 e 30) agrupadas em pares simétricos. No *escalenoedro tetragonal*, pares de faces superiores são relacionadas às faces inferiores por meio de um eixo quaternário de rotoinversão. As 12 faces do *escalenoedro hexagonal* mostram três pares de faces superiores e três pares de faces inferiores, em posições alternadas. Os pares são se relacionam por meio de um centro de simetria, que faz parte de uma rotoinversão ternária, $\bar{3}$. Em um escalenoedro desenvolvido de forma ideal, cada face é um triângulo escaleno.

Romboedro. Uma forma fechada composta de seis faces, das quais três, situadas em cima, alternam-se com três faces na parte de baixo, sendo os dois conjuntos de faces deslocados de 60° entre si (31). Os romboedros são encontrados somente nos grupos pontuais $\bar{3}2/m$, 32 e $\bar{3}$.

Disfenoide. Uma forma fechada consistindo em duas faces superiores que se alternam com duas faces inferiores, deslocadas entre si segundo um ângulo de 90° (32 e 33).

As formas especializadas do sistema isométrico são numeradas de 34 a 48. Cada uma dessas formas contém eixos de rotação quaternários ou eixos de rotoinversão. Uma dessas direções (no canto superior direito, quadrante positivo) é indicada nas ilustrações.

Como visto acima, as faces de uma forma são identificadas pela mesma letra em representações de cristais. A escolha da letra a ser atribuída a uma dada forma permanece a critério da pessoa que vai descrever o cristal. Entretanto, há certas formas simples que, por convenção, geralmente recebem a mesma letra. Assim, os três pinacoides que cortam os eixos *a*, *b* e *c* são nomeados como *a*, *b* e *c*; a letra *m* é geralmente atribuída a {110} e a letra *p* a {111} (ver a Fig. 6.33). Esse esquema de atribuição de letras é usado nos demais capítulos deste texto.

Referências e leituras adicionais

Bernal, I., W.C. Hamilton and J. Ricci. 1972. *Symmetry: A stereoscopic guide for chemists*. W.H. Freeman & Company, San Francisco.

Bloss, F.D. 1994. *Cristallography and crystal chemistry: An introduction*. Reimpressão do texto de 1971 da Mineralogical Society of America, Washington, D.C.

Boldyrev, A.K. 1936. Are there 47 or 48 forms possible in crystals? *American Mineralogist* 21: 731-34

Bragg, W.L. and G.F. Claringbull. 1965. *Crystal structures of minerals*. Cornell University Press, Ithaca, New York.

Buerger, M.J. 1978. *Elementary Crystallography: An Introduction to the fundamental geometric structures of crystals*. Edição revisada, MIT Press, Cambridge, Massachussets.

________, 1971. *Introduction to crystal chemistry*. McGraw Hill, New York.

Cotteril, R. 1985. *The Cambridge guide to the material world*. Cambridge University Press, New York.

Goldschmidt, V. 1913-23. *Atlas der Kristallformen* (9 volumes e 9 atlas). Universitätsbuchhandlung, Heidelberg.

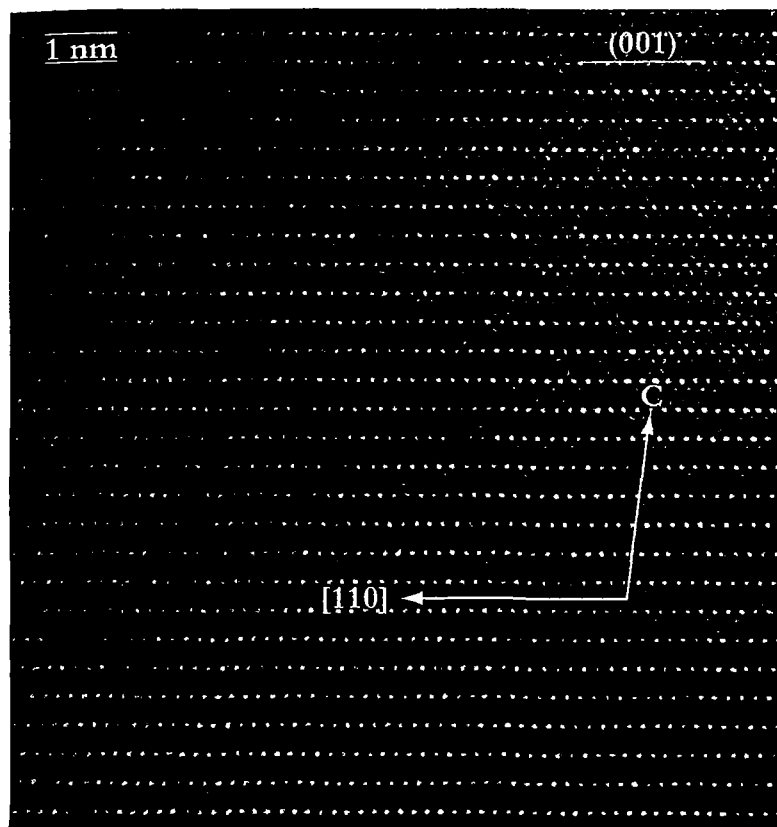
Hargittai, I., Hargittai, M. 1994. *Symmetry: A unifying concept*. Shelter Publications, Bolinas, Califórnia.

Klein, C. 2008. *Minerals and rocks: Exercises in crystal and mineral chemistry, crystallography, x-ray powder diffraction, mineral and rock identification, and ore mineralogy*. 3rd ed. Wiley, New York.

Phillips, F.C. 1971. *An introduction to crystallography*. Wiley, New York.

CAPÍTULO

7

Ordem Interna e Simetria nos Minerais

Regularidade perfeita no espaçamento (também conhecida como periodicidade) ao nível atômico, na biotita, um filossilicato monoclínico. Imagem vista em um microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução (METAR). Esse cristal é conhecido como um politipo 1M. O espaçamento entre camadas que aparecem como linhas horizontais com pontos brancos é de 1nm (1nm = 10 Å), conforme indicado. Essas camadas são paralelas a (001). O eixo c *e a direção cristalográfica zonal [110] estão superpostos (Cortesia de Huifang Xu, University of Wisconsin, Madison.)*

A morfologia de monocristais de quase todos os minerais frequentemente é caracterizada por um grande número de faces. Para gerar uma imagem da forma externa de um desses cristais bem formados, é feita uma interação entre todas as operações de simetria (do grupo pontual) com uma face em cada uma das suas formas. Uma vez obtida, a morfologia completa do cristal é replicada. Entretanto, para avaliar por inteiro uma estrutura cristalina ao nível atômico, é necessária outra operação, que é a translação. Este capítulo descreve a operação de translação, os novos elementos e a simetria produzidos pela utilização da translação, o desenvolvimento de padrões ordenados e os motivos, incluindo estruturas cristalinas ordenadas ao nível atômico. Essas feições de escala atômica são passíveis de observação somente por meio de microscópicos eletrônicos de grande potência e são invisíveis a olho nu.

A estrutura interna dos minerais contém muito mais elementos de simetria do que se possa avaliar externamente. Isso é resultado das translações internas. Uma das características inerentes a um mineral é sua natureza de sólido homogêneo contendo uma extensiva *ordem interna tridimensional* (Capítulo 1). A ordem, que é o contrário de aleatoriedade (também denominada de desordem, ou, mais especificamente, desordem total), resulta da repetição de motivos (unidades químicas, no caso dos minerais) em um arranjo ordenado infinito. Os materiais cristalinos são formados por padrões cujo estado de energia é mais baixo do que os padrões aleatórios, sendo o padrão de mais baixa energia o mais estável. Intuitivamente, uma parede construída com tijolos cuidadosamente empilhados segundo um arranjo ordenado produz uma configuração mais estável e menos energética do que uma parede de tijolos feita com um arranjo menos ordenado de tijolos idênticos (Fig. 7.1a). O tijolo, nessas paredes, pode ser considerado o bloco construtivo básico e, consequentemente, o motivo. Se

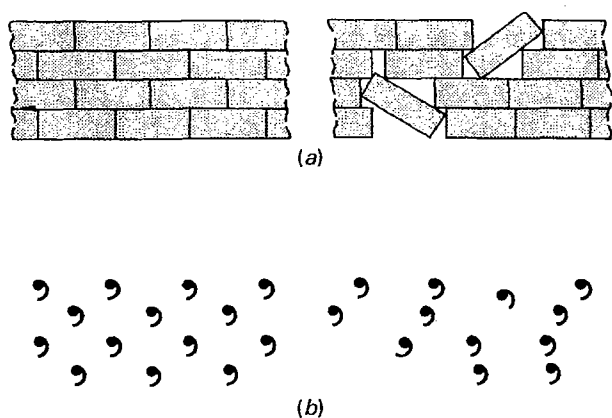



FIGURA 7.1 (a) Arranjos bidimensionais de tijolos em uma parede, sendo um deles ordenado e o outro mais aleatório (menos ordenado). (b) Os padrões de tijolos são representados por vírgulas, como motivos.

esse motivo for simplificado substituindo o centro de cada tijolo por uma vírgula, esta representará, então, o motivo, como na Fig. 7.1b. Esse exemplo mostra como um padrão ordenado é gerado por um motivo repetido, em uma sequência regular de novas localizações. Essa repetição é o resultado da translação regular. Como exemplo, muitos desenhos de papéis de parede são baseados em um padrão bidimensional no qual o motivo (por exemplo, ramalhetes de flores, pontos) é disposto em um padrão geométrico regular. Da mesma forma, padrões ordenados resultam da repetição regular de uma cela unitária em um mineral.

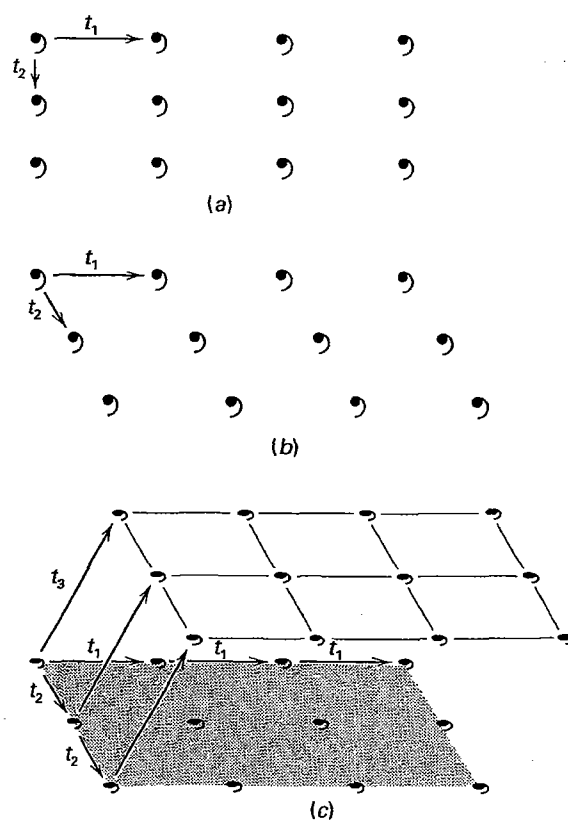



FIGURA 7.2 (a) Padrão bidimensional com componentes de translação t_1 e t_2 a 90° entre si. (b) Um padrão bidimensional com os componentes de translação t_1 e t_2 formando ângulo < 90°. (c) Um padrão tridimensional com componentes de translação t_1, t_2 e t_3. Nenhum dos componentes de translação está a 90° de outro.

Direções e intervalos das translações

Um padrão ordenado pode ser gerado tomando um motivo (por exemplo, uma vírgula) e repetindo-o ou fazendo uma translação a uma distância específica, t_1. Disso resultará uma fileira linear, mostrada como exemplo no topo da Fig. 7.2a. Um arranjo bidimensional é criado se causarmos a translação de tal fileira por uma distância específica, t_2, também mostrada na Fig. 7.2a. A ordem nesse arranjo pode ser expressa por duas translações (t_1 e t_2), com um ângulo de 90° entre as direções de translação. Um padrão de motivos diferente resulta (Fig. 7.2b) quando t_1 for o mesmo da Fig. 7.2a, mas a direção de translação estiver a um ângulo < 90° com a direção de translação t_1. Ambas as ilustrações podem ser pensadas como infinitas filas de unidades ao longo da direção t_1 que foram repetidas por infinitas fileiras de unidades ao longo de outra direção de translação, t_2. As translações, marcadas como t_1 e t_2, são vetores (ambas têm direção e magnitude).

Um padrão ordenado tridimensional é obtido por adição de outro componente de translação, t_3, que não se situa no plano de t_1 e t_2 (Fig. 7.2c). Isso resulta em um padrão de motivos que é infinito em três dimensões, como em uma estrutura cristalina. Pode-se considerar que uma estrutura cristalina tridimensional contém três translações tridimensionais não coincidentes, que repetem motivos unitários (tais como unidades químicas) no arranjo intracristalino. Essas translações são extremamente pequenas, da ordem de 1 a 10 angstroms (1 Å = 0,1 nm ou 10^{-10} m), refletindo as dimensões dos raios iônicos nos minerais (ver a Tabela 3.8). Nos cristais, tal padrão não é verdadeiramente infinito, embora seja geralmente considerado assim, devido ao grande número de repetições. Um cristal contém 100 milhões de translações a cada centímetro, o que pode ser considerado infinito.

O único meio de obter uma imagem dessas distâncias (repetições) extremamente pequenas é por meio de microscópios eletrônicos de alta potência (como pode ser visto na imagem que abre este capítulo e na Fig. 7.18). Consequentemente, é muito importante compreender que *a forma externa de um cristal, embora seja uma expressão de sua estrutura interna, não expressa nenhuma translação.* Os elementos de simetria, que podem ser observados na forma externa dos cristais, são, portanto, livres de translação (conforme discutido no Capítulo 6).

Ao avaliar a geometria dos motivos repetidos em uma estrutura, é geralmente conveniente ignorar a *forma* real dos motivos unitários no padrão. Se os motivos (vírgulas na Fig. 7.2) forem substituídos por pontos (também chamados de nós), resulta em um padrão regular de pontos conhecido como **retículo**.

Um **retículo cristalino** é um padrão imaginário de pontos (ou nós) no qual cada ponto (ou nó) tem um ambiente idêntico àquele de qualquer outro ponto (ou nó) do padrão. Um retículo cristalino não tem uma origem específica, podendo ser deslocado paralelamente a si mesmo.

Um retículo não tem uma origem específica, já que pode ser deslocado paralelamente a si mesmo. Começando com filas unidimensionais, os retículos podem então ser desenvolvidos sistematicamente. (Animações desses conceitos podem ser encontradas no módulo III do CD-ROM, na Seção "Crystallography – Internal Order and Structure".)

Ordem em uma dimensão – filas

O arranjo de motivos mais simples, que podem representar agrupamentos químicos em uma estrutura, é uma sequência de motivos (ou pontos) igualmente espaçados ao longo de uma linha (Fig. 7.3). Essa *fileira* representa ordem em uma dimensão. Em uma fileira, a magnitude da *translação unitária* (nesse caso, *b*, o intervalo de repetição) determina o espaçamento entre motivos. O motivo, que é a unidade do padrão que representa uma unidade química em cada ponto do retículo, determina o padrão definitivo. Exemplos de objetos com diferentes motivos e diferentes distâncias e repetição, *b*, ao longo de uma direção definida como *y*, são ilustrados na Fig. 7.3. Tais fileiras são comuns em bordas de ilustrações, em papéis de parede, ao longo de frisos, mas não são comuns nas estruturas da maior parte dos materiais cristalinos. (Animações interativas da ordem unidimensional são apresentadas no módulo III do CD-ROM, na Seção "1-Dimensional Order".)

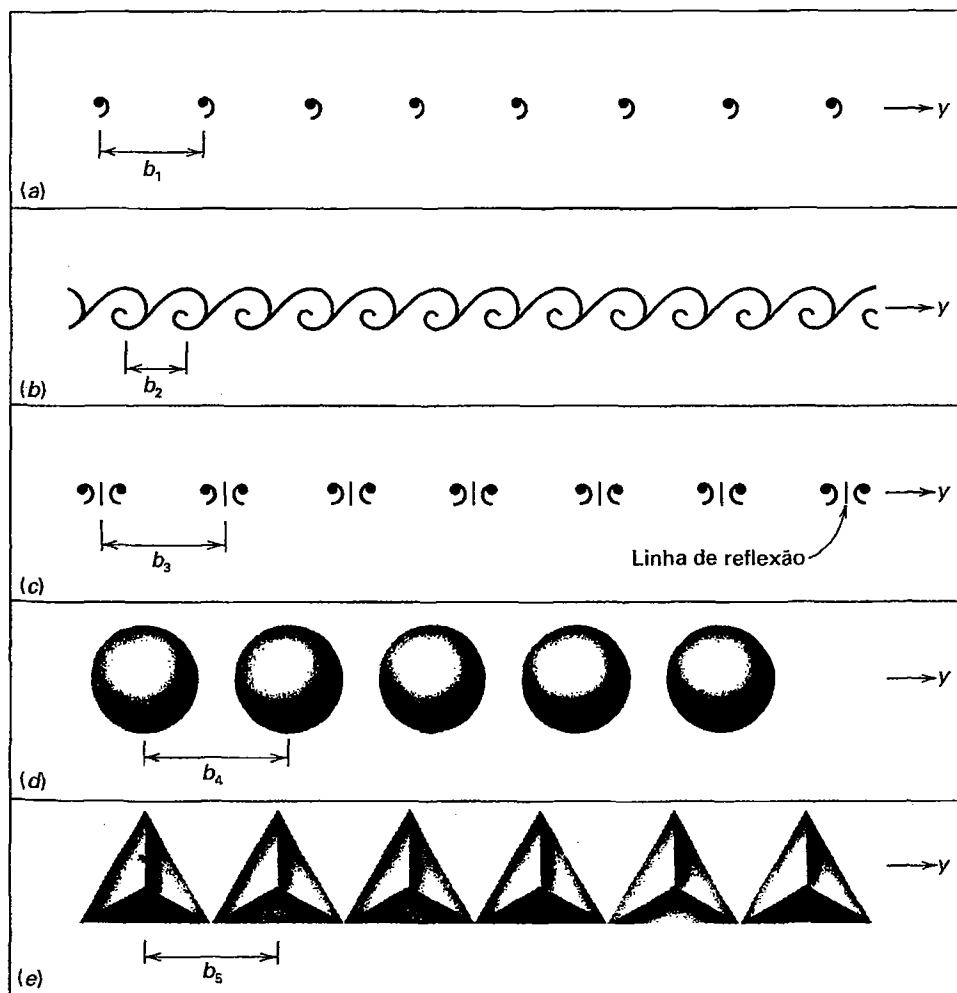



FIGURA 7.3 Fileiras de objetos (motivos) com vários espaçamentos, *b*, ao longo da direção de translação, *y*. (a) Vírgulas regularmente espaçadas (intervalo de repetição b_1), representando um motivo assimétrico. (b) Desenho de um ornamento com motivos assimétricos, repetidos a uma distância b_2. (c) Uma fileira de motivos igualmente espaçados, repetidos em b_3, na qual cada parte do motivo é relacionada à outra por uma linha especular (marcada por uma linha de reflexão curta entre pares de motivos). (d) Uma fileira de esferas, repetida em b_4, que pode representar átomos em uma estrutura. (e) Uma fileira de tetraedros, repetidos em b_5, que representa complexos aniônicos, tais como grupos tetraédricos SiO_4.

Ordem em duas dimensões – retículos planos

A ordem em duas dimensões é resultante de translações em duas diferentes direções, designadas x e y. Em um padrão, há várias maneiras de gerar o arranjo pela combinação de diferentes distâncias e direções de translação. Isso é mostrado na Fig. 7.4a, onde várias combinações de letras a e b foram sobrepostas aos eixos coordenados ao longo dos quais as translações acontecem, x (x_1, x_2, x_3) e y (y_1, y_2). Os intervalos de translação são denominados a (ou a_1, a_2, etc., ao longo de x) e b (ou b_1, b_2, etc., ao longo de y). Esses padrões translacionais podem ser descritos por vetores de translação: **a** e **b**, suas magnitudes (translações) recebem a notação a e b, e suas direções (eixos coordenados ao longo dos quais a translação é repetida) são denominadas x e y. O ângulo entre os eixos x e y recebe a denotação γ.

Quando o ângulo γ entre as direções x e y não é de 90°, nem de 60° ou de 120°, o resultado é um arranjo oblíquo de motivos (conforme a Fig. 7.4b). Esse padrão bidimensional regular é produzido com dois diferentes espaçamentos (unidade de translação ao longo da fileira = b; unidade de translação entre as fileiras = a). Para visualizar melhor o padrão do arranjo criado pelos motivos (vírgulas), cada motivo é substituído por um ponto, e os pontos são conectados por linhas. Isso cria uma *rede* ou *retículo plano* (conforme a Fig. 7.4c). Os pontos regularmente espaçados (ou nós) representam as locações dos motivos que, nas estruturas dos minerais, podem ser átomos, íons, moléculas ou complexos iônicos. A menor unidade construtiva do padrão bidimensional da Fig. 7.4c, representada pelo paralelogramo sombreado, é a **cela unitária**. Se essa *cela unitária* for repetida infinitamente pelas translações a e b ao longo das direções x e y, o resultado será o arranjo (na Fig. 7.4b) e o retículo (Fig. 7.4c).

Existem apenas **cinco possibilidades de retículos planos distintos** (também conhecidos como *redes*). As cinco possibilidades são o resultado da repetição de uma fileira (com intervalo de translação b ao longo da direção y) ao longo da direção x, com intervalo de repetição a. Os tipos de retículos resultantes dependem do ângulo λ escolhido (isso é, se λ = 90°, 60°, ou algum outro ângulo) e do comprimento de a em relação a b (isso é, se $a = b$ ou não). Esses cinco retículos planos (redes), ilustrados na Fig. 7.5, representam as únicas maneiras possíveis de arranjar pontos *periodicamente* em duas dimensões. (Animações interativas da construção desses cinco tipos de redes são encontradas no módulo III do CD-ROM sob o título "2-Dimensional Order".)

Um **retículo oblíquo** resulta quando a fileira número 1 (Fig. 7.5a) é repetida infinitamente pelo intervalo de translação a, ao longo da direção de translação x, com $\gamma \neq 90°$. Nesse caso, $a \neq b$.

Um **retículo retangular** primitivo resulta quando a fileira número 1 é repetida indefinidamente por um intervalo de translação a, ao longo da direção de translação x, com $a \neq b$ e com $\gamma \neq 90°$ (Fig. 7.5b). Esse tipo de retículo é denominado **retículo primitivo**, pois *primitivo* implica que os nós ocorrem somente nos vértices da cela unitária escolhida. Isso pode ser comparado a um retículo retangular centrado, como segue.

Outro retículo retangular é possível, mas esse retículo também contém um nó no centro da cela unitária, sendo denominado de **retículo retangular centrado**. A fileira número 1 é repetida infinitamente por translações ao longo da direção x, com intervalo de translação a e com γ tendo um valor que satisfaça a condição $\cos \gamma = a/2b$. O retículo resultante é descrito convencionalmente em termos de duas direções ortogonais (x e y'), com um nó centrado no interior da cela unitária retangular. O mesmo arranjo de nós pode ser descrito por meio de dois vetores (**a'** e **b'**, com **a'** = **b'** e $\gamma' \neq$ 90°, 60° ou 120°); disso resulta uma *cela primitiva* com forma de losango. Essa cela particular, alternativa e primitiva é denominada de **retículo em losango**. Qualquer uma das opções de celas escolhidas (primitiva ou não primitiva [= centrada]) produzirá o padrão de nós da Fig. 7.5c, ao ser repetida infinitamente ao longo de duas direções.

Um **retículo hexagonal** resulta quando a fileira número 1 é repetida infinitamente por translações na direção x, com um intervalo de translação a, de forma que $a = b$ (ou $a_1 = a_2$) e γ = 60° (como na Fig. 7.5d).

Um **retículo quadrado** resulta quando a fileira número 1 é repetida infinitamente por translações na direção x, com um intervalo de translação a, de forma que $a = b$ (ou $a_1 = a_2$) e γ = 90° (Fig. 7.5e). Entre as várias opções de cela unitária na Fig. 7.5, somente uma, o *retículo retangular centrado*, contém um nó central. Todas as outras opções contêm somente nós nos vértices e são *retículos primitivos* (por exemplo, retículo oblíquo primitivo, etc.).

Pretende-se que os cinco diferentes retículos planos (ou redes) na Fig. 7.5 representem padrões ordenados que se estendem infinitamente. As menores unidades de repetição desses retículos são as *celas unitárias* (sombreadas na Fig. 7.5). A sua forma varia desde o *paralelogramo* (Fig. 7.5a) o *losango* (Fig. 7.5c), o *rombo* (Fig. 7.5d) até o *quadrado* (Fig. 7.5e). Ao selecionar uma cela unitária em um padrão bidimensional, geralmente a menor cela unitária possível deve ser escolhida. Na Fig. 7.5c há a possibilidade de escolha entre duas celas com diferentes formas e tamanhos. Entretanto, a melhor escolha, nesse caso, é a cela unitária retangular (centrada e maior) por causa da sua forma ortogonal e porque os planos especulares inerentes à simetria do padrão são paralelos às direções axiais da cela unitária.

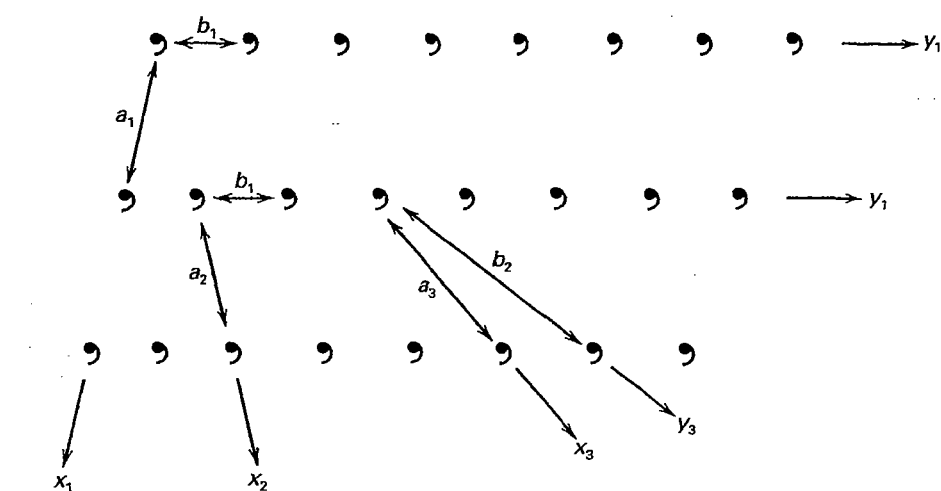
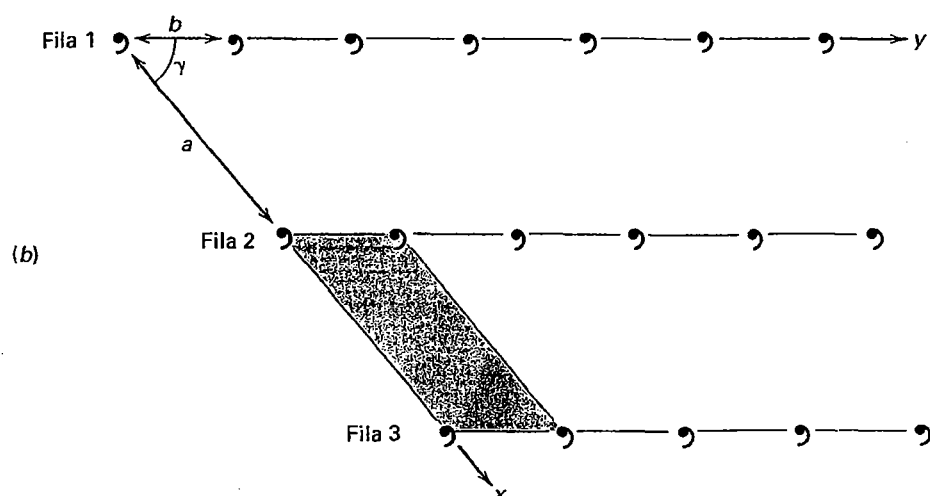
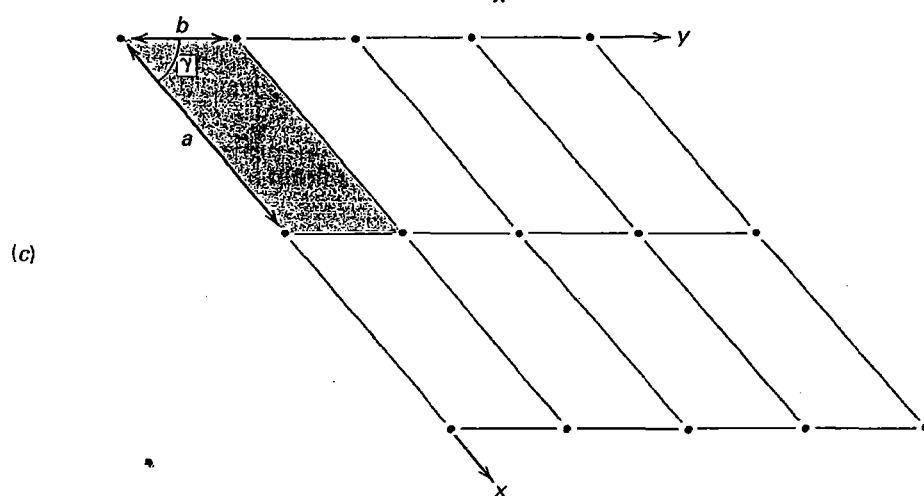



FIGURA 7.4 (a) Arranjo bidimensional ordenado de motivos mostrando *vários modos de gerar o arranjo*, pela combinação de direções de translação (x_1, x_2, x_3, y_1, y_2) e distâncias (a_1, a_2, a_3, b_1, b_2). Todas essas diferentes possibilidades geram o mesmo padrão. (b) Outra opção de direções e distâncias de translação. *O ângulo entre as duas* direções de *x* e *y* é γ. Esse arranjo representa um arranjo de motivos oblíquo ($\neq 90°$) e bidimensional (plano). (c) Um retículo plano baseado no arranjo de motivos de (b). Um retículo, por definição, estende-se infinitamente, mas somente porções finitas são representadas nas ilustrações. O paralelogramo sombreado em (b) representa a menor *unidade* do padrão e uma cela unitária no retículo mostrado em (c).

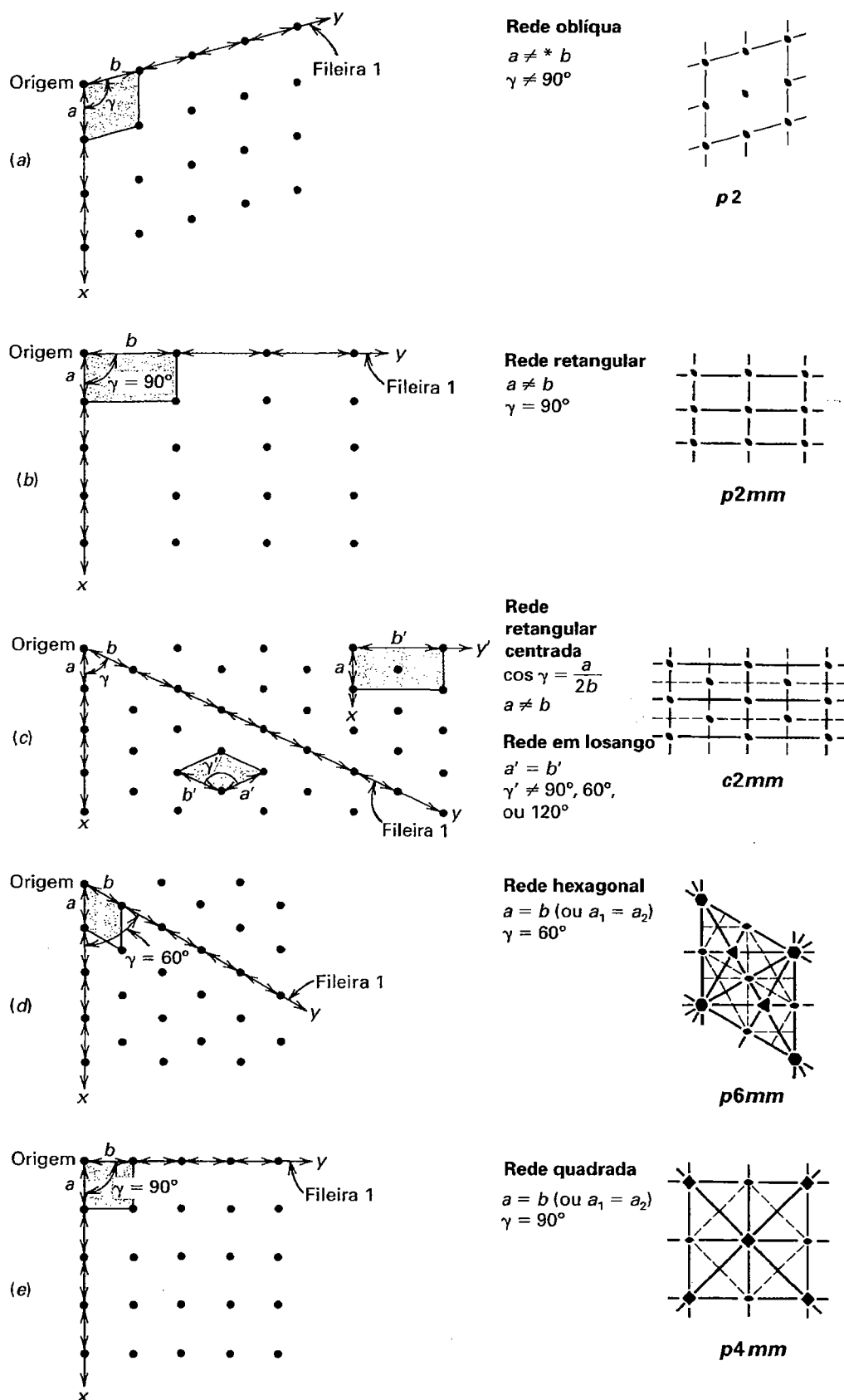



FIGURA 7.5 Desenvolvimento de cinco retículos planos distintos pela repetição infinita de uma fileira (ao longo de uma direção *y*, com distância de translação *b* especificada), ao longo da direção *x*, com repetição *a*; γ é o ângulo entre *x* e *y*. O conteúdo total de simetria de cada uma das opções de cela unitária é fornecido na coluna da direita. Eixos rotacionais são mostrados por meio dos símbolos-padrão nos nós; os planos de espelho por meio de linhas contínuas, e os planos de deslizamento por linhas tracejadas.

*O símbolo ≠ implica em desigualdade por razões de simetria; igualdade acidental pode ocorrer.

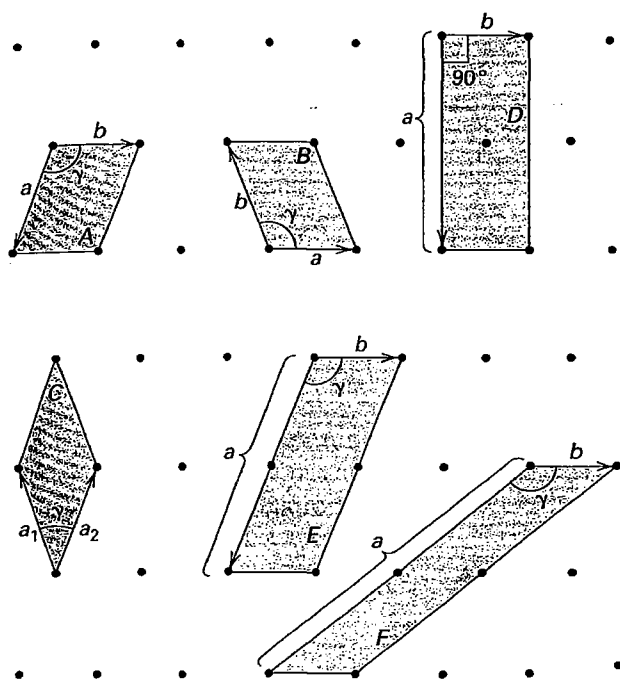



FIGURA 7.6 Um arranjo regular de nós que pode ser gerado pela repetição infinita de várias opções de celas unitárias (designadas como *A, B, C, D, E* ou *F*) ao longo de dois vetores **a** e **b**.

Isso salienta o fato de que, em um padrão ordenado, podemos ser confrontados com várias opções de cela unitária. Por exemplo, a Fig. 7.6 mostra um arranjo regular de nós que foi originalmente gerado pelas duas direções vetoriais **a** e **b** e um ângulo, γ, como mostrado na cela unitária primitiva e oblíqua marcada como *A*. Outra opção de cela unitária que poderia gerar o mesmo padrão por meio de infinitas repetições ao longo de dois vetores no plano da página é a cela unitária *B*. Os espaçamentos e o ângulo são os mesmos que em *A*, e ela é uma cela unitária primitiva e oblíqua equivalente. Uma terceira opção, designada como *C*, é também primitiva e oblíqua, porém com $a_1 = a_2$ e com um diferente ângulo, γ. As outras opções, *D, E* e *F*, são celas unitárias *não primitivas* ou *múltiplas*. Isso ocorre pelo fato de que cada uma contém, além de partes de cada um dos nós em cada vértice (num total de um nó), um ou mais nós por cela unitária. Em *D*, o nó adicional é centrado (uma cela unitária centrada). Em *E* e *F*, é constituído de duas metades de nós no centro de dois dos lados. Geralmente, a menor cela unitária (por exemplo, *A*, *B* ou *C*) ou uma cela unitária ortogonal e centrada (por exemplo, D) é a opção mais apropriada.

Cada cela unitária, em cada um dos cinco diferentes retículos planos (redes), também contém simetria. A distribuição dos elementos de simetria em uma cela unitária de cada padrão (sombreado na coluna da esquerda) é mostrada à direita na Fig. 7.5. As localizações dos vários eixos de simetria (2, 3, 4 e 6), perpendiculares ao plano da página, são mostradas pelos símbolos padrões. As localizações dos planos especulares perpendiculares ao plano da página são mostradas por meio de linhas pretas grossas. Mas lembre-se de que não há planos especulares ou eixos de simetria no plano da página (isto é, paralelo à página). Nos retículos das Figs. 7.5d e 7.5e, as linhas tracejadas representam as *linhas de deslizamento*, que são uma combinação de translação e de reflexão (e que serão discutidas mais adiante, neste capítulo). A notação dos conteúdos de simetria é similar àquela usada anteriormente (por exemplo, 2, para A_2, *m* para espelho). Entretanto, cada notação é precedida de uma pequena letra: *p* (para primitiva) ou *c* (para centrada), para indicar o retículo escolhido.

Os conceitos de simetria e de translação na repetição de um motivo são frequentemente vistos nos desenhos dos papéis de parede (Fig. 7.7). Cada motivo deste desenho contém um eixo de rotação binário perpendicular ao plano da página e duas linhas de reflexão (*m*) perpendiculares entre si (grupo pontual de simetria plana 2*mm*). O padrão de motivos pode ser descrito por meio de uma cela unitária primitiva e oblíqua com arestas a_1 e *b*, mas a opção mais apropriada, em vista do conteúdo de simetria 2*mm* dos motivos, seria uma cela unitária centrada retangular com arestas a_2 e *b*. Isso está de acordo com as simetrias do retículo e do motivo. Para padrões tridimensionais, várias regras foram criadas para restringir as possíveis opções de celas unitárias (ver a página 185).

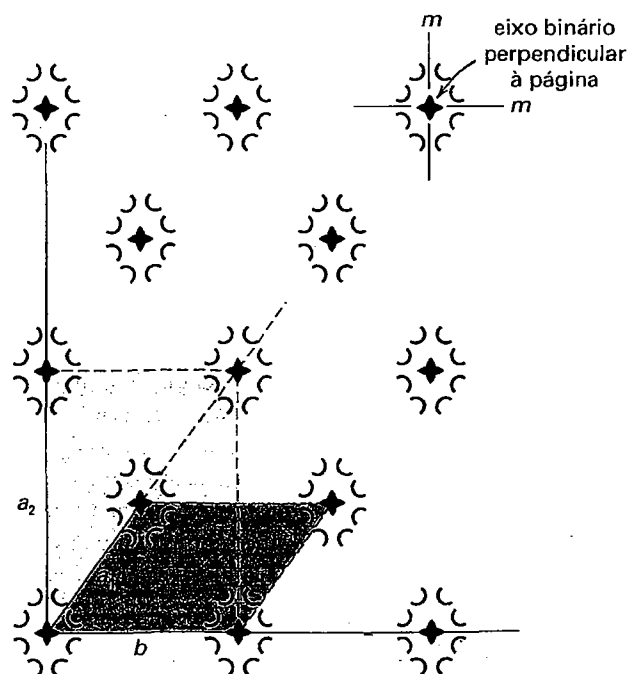



FIGURA 7.7 Opções alternativas de celas unitárias em um papel de parede. As arestas são mostradas como linhas sólidas (a_1, a_2, *b*); as linhas tracejadas indicam outras arestas para opções de cela unitária. O motivo do papel de parede contém simetria 2*mm*. É melhor escolher uma cela unitária consistente com essa simetria, o que resulta na cela unitária retangular (centrada).

(a) (b) (c) (d) (e) (f)

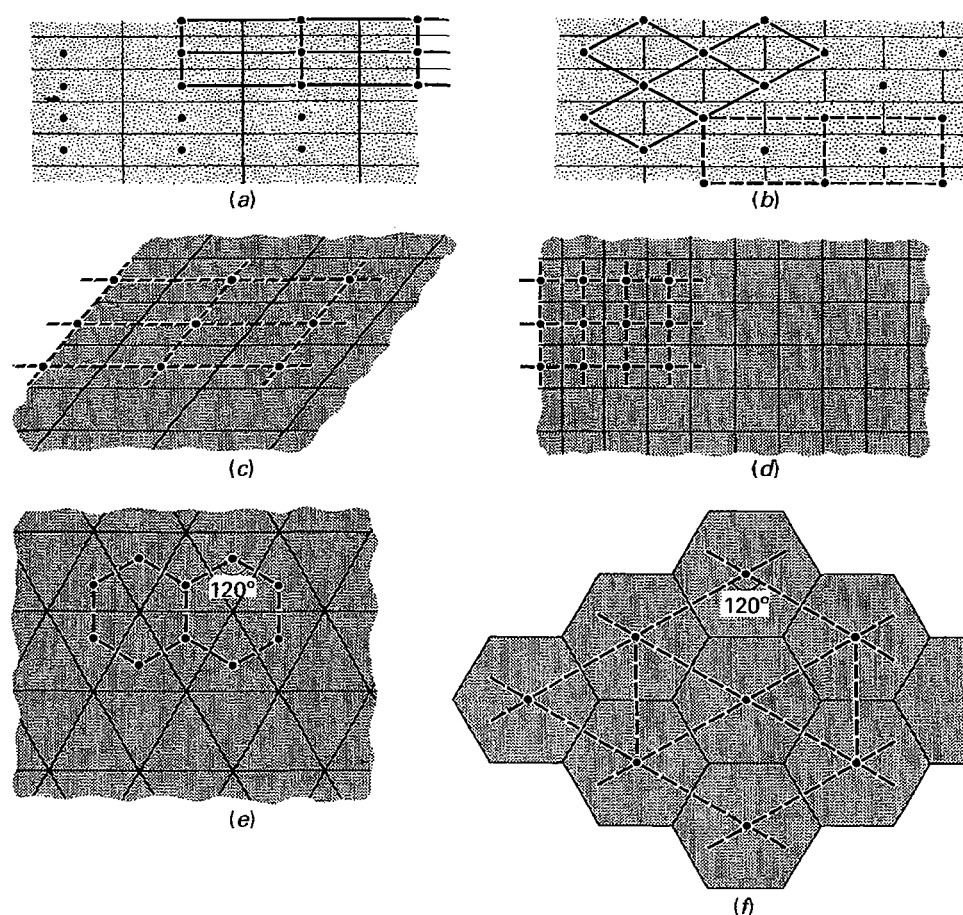



FIGURA 7.8 (a) e (b) representam paredes de tijolos; (c) a (f) são possíveis arranjos de ladrilhos. Em cada caso, os motivos originais (tijolos ou ladrilhos) são, em parte, substituídos por pontos reticulares (nós). Quando esses pontos são conectados, a forma do retículo torna-se óbvia. (a) Um retículo retangular; (b) um retículo centrado retangular, ou retículo em losango; (c) um retículo oblíquo; (d) um retículo quadrado; (e) um retículo hexagonal; e (f) um retículo hexagonal (com um nó centrado) ou um retículo de losango não centrado.

Os locais por onde andamos diariamente são repletos de vários tipos de padrões bidimensionais ordenados (ver o Quadro 7.1). Por exemplo, paredes de tijolos ou ladrilhadas podem ser consideradas como o resultado da repetição de um motivo (como um tijolo ou ladrilho cerâmico) ao longo de duas diferentes direções de translação (t_1 e t_2) paralelas à parede. Esse aspecto da cristalografia é facilmente apreendido quando se olham os pisos ladrilhados ou as paredes de construções. A Fig. 7.8 ilustra alguns exemplos comuns, bem como seus tipos de retículos e opções de celas unitárias. A figura enfatiza mais uma vez o fato de que os cinco retículos planos (redes) da Fig. 7.5 são as únicas maneiras possíveis de arranjar motivos (pontos) periodicamente em duas dimensões. Essas cinco redes bidimensionais representam as únicas formas capazes de "ladrilhar" uma superfície plana sem lacunas.

Restrições ao ângulo de rotação

A simetria rotacional quinária não é possível nos minerais (como foi discutido no Capítulo 6, página 142). As restrições geométricas a eixos de rotação *em arranjos ordenados que também contêm translação* são descritos com utilização da Fig. 7.9. Se os motivos unitários, representados por nós grandes na Fig. 7.9, forem parte de um arranjo ordenado, então as distâncias AB e BC devem ser iguais. Se o motivo em B contém um eixo de rotação $\perp$ ao plano da figura, então as translações requerem eixos similares em A e C. Além disso, se os pontos D, E, F e G são relacionados a B por uma rotação, então $BC = BD = BE = BF = BG = t$. Isso significa também que

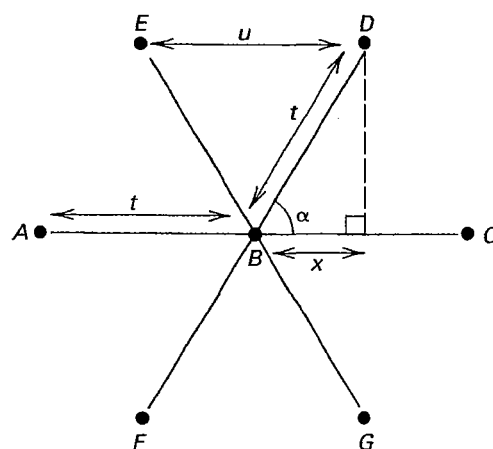
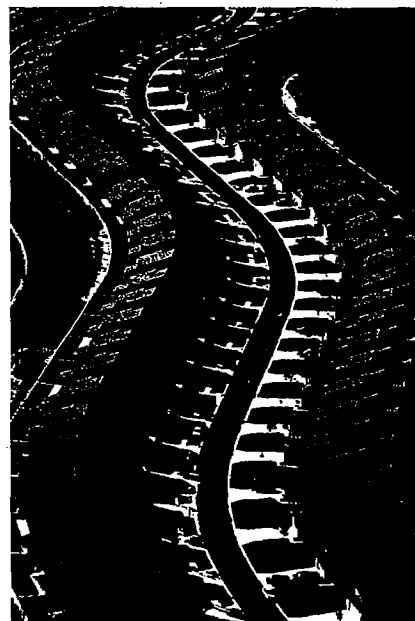
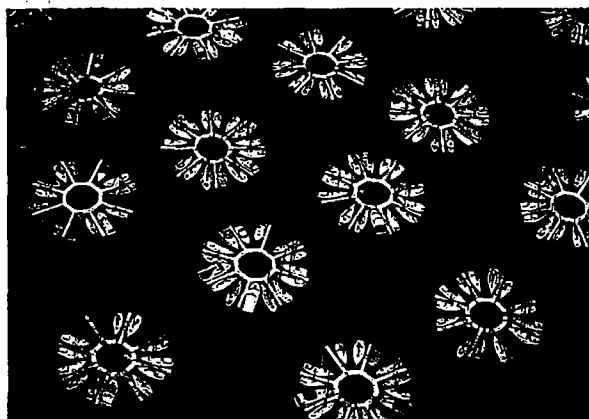
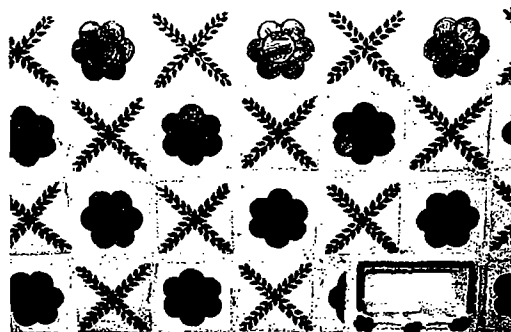



FIGURA 7.9 Motivos (pontos) separados por translação (t) e um possível eixo de rotação, perpendicular ao plano da página, em cada um dos motivos unitários. Um eixo de rotação no motivo B é mostrado. Ver texto para uma explicação das distâncias e operações consistentes com o arranjo ordenado de pontos (nós) mostrados aqui.

QUADRO 7.1 Padrões em nosso ambiente

Padrões regulares e planos, podem ser encontrados ao nosso redor: nas estampas, nos desenhos de vestidos e gravatas, nos padrões de tijolos das calçadas, nos arranjos de ladrilhos das paredes e nos assoalhos. Todos esses desenhos são resultantes da infinita repetição de um motivo ao longo de duas direções (não coincidentes). Padrões regulares muito interessantes podem ser observados também nas plantações e superfícies aradas pelos fazendeiros nos campos, especialmente quando vistos de uma aeronave em altitude relativamente baixa.

Exemplos de padrões notáveis, fotografados por Alex MacLean, estão disponíveis nas belas ilustrações do livro *Look at the Land: Aerial Reflections on America*, 1993, de Alex MacLean, com texto de Bill McKibben, Rizzoli International Publications, Inc, Nova York, Nova York. Na orelha desse livro pode-se ler: "O fotógrafo e aviador Alex MacLean passou 20 anos viajando exaustivamente de avião pelos Estados Unidos. Com uma das mãos pilotando seu avião e com a outra operando sua câmera, ele capturou com muita habilidade, em fotografias intensamente coloridas e únicas, o que somente pode ser visto de cima: a interconectividade e os extraordinários padrões de nossos ambientes naturais e construídos". São reproduzidas aqui, em preto-e-branco, duas dessas imagens notáveis.

Filas sinuosas de casas em novos condomínios de Palm Beach, Flórida.

Botes e docas fundeados no litoral do parque Lincoln, em Chicago, criando um padrão em margaridas no Lago Michigan (ambas as imagens aéreas de Alex MacLean / Landslides, usadas sob permissão).

Ladrilhos mexicanos, Santa Fé, Novo México (fotografia de C. Klein).

a distância ED, contida em uma linha paralela a AC, deve ser igual a AB ou a um múltiplo de AB. Em outras palavras, $ED = u = mt$, onde m é um número inteiro. Se a rotação por meio da qual A, F, G, C, D e E são relacionadas for feita segundo um ângulo α, as seguintes relações geométricas são válidas:

$$\cos\alpha = x/t \text{ e também } x = \tfrac{1}{2}ED = \tfrac{1}{2}u$$
$$\therefore \cos\alpha = \tfrac{1}{2}u/t = u/2t$$
$$\therefore 2t\cos\alpha = u$$

Combinando $u = mt$ e $u = 2t\cos\alpha$, tem-se

$$mt = 2t\cos\alpha \text{ ou } \cos\alpha = m/2,$$

sendo m um inteiro. Isso leva a restrições nas possíveis soluções para o ângulo de rotação α.

Para $m = 2$
$m/2 = 1, \alpha = 0°$ ou $360°$ ($= A_1$)
Para $m = 1$
$m/2 = 1/2, \alpha = 60°$ ($= A_6$)
Para $m = 0$
$m/2 = 0°, \alpha = 90°$ ($= A_4$)
Para $m = -1$
$m/2 = -1/2, \alpha = 120°$ ($= A_3$)
Para $m = -2$
$m/2 = -1, \alpha = 180°$ ($= A_2$)

Quaisquer outros valores integrais de m produzem valores de $\cos\alpha$ maiores ou menores que ± 1, o que é possível, porém sem significado matemático. Outros ângulos de rotação produzem valores não inteiros de m. Por exemplo,

um eixo de rotação quinário requereria um ângulo de rotação de 72°. Isso leva a um valor de cos 72° = 0,30902. Um número como esse não pode cumprir a igualdade a $m/2$, na qual m deve ser um inteiro. Portanto, um eixo de rotação quinário não é possível em uma estrutura cristalina e ordenada. A simetria quinária é, entretanto, comum em objetos do mundo biológico (por exemplo, a distribuição de pétalas em uma flor de gerânio).

Conteúdo de simetria de motivos planos

Motivos bidimensionais, como os de tecido estampado, ladrilhos cerâmicos e em outros lugares, também podem mostrar conteúdos de simetria variáveis. Entretanto, como tais motivos são estampados em apenas um lado do papel (com o outro geralmente vazio), não há elementos de simetria no plano do papel. Isto é, não há planos especulares paralelos ao papel, nem eixos de simetria rotacional paralelos ao plano do papel. Ainda assim, pode haver elementos de simetria perpendiculares ao plano do desenho. Eles são as linhas de espelho (*m*) (em padrões tridimensionais, as letras *m* referem-se a planos especulares; em padrões bidimensionais, elas são conhecidas como linhas especulares; suas operações de reflexão são equivalentes) e os eixos de rotação (1, 2, 3, 4 e 6). Embora seja possível criar um motivo unitário independente, com eixos de rotação de ordem 5, 11, ou maior, o conteúdo de simetria dos motivos unitários que tomam parte de um arranjo cristalino repetitivo e ordenado não pode conter tais eixos.

Existem *somente 10 conteúdos de simetria possíveis para motivos bidimensionais* que, por meio de translação regular, podem ser parte de padrões ordenados bidimensionais. Eles podem conter linhas especulares (*m*) e eixos de rotação (1, 2, 3, 4 e 6) perpendiculares ao plano do padrão ou da ilustração. Os conteúdos de simetria desses 10 motivos são mostrados na Fig. 7.10. Todos os seus elementos de simetria relacionam-se a um ponto central (estacionário) e são conhecidos como os **10 grupos pontuais planos**.

Existem 10 grupos pelo fato de que cada um dos 6 elementos de simetria, 1, 2, 3, 4, 6 e *m*, podem ocorrer individualmente, e os outros 4 consistem em combinações de simetria rotacional e especular, como em 2*mm*, 3*m*, 4*mm* e 6*mm*.

A notação usada é a mesma que aquela discutida anteriormente para a notação internacional de grupos pontuais ou classes cristalinas de Hermann–Mauguin (Capítulo 6). Os numerais referem-se a rotações ao redor de um ponto. As letras *m*, em 2*mm* e em 3*m*, e as primeiras letras *m*, em 4*mm* e 6*mm*, referem-se a linhas de reflexão que coincidem com as direções axiais. Essas linhas estão a ângulos retos em arranjos

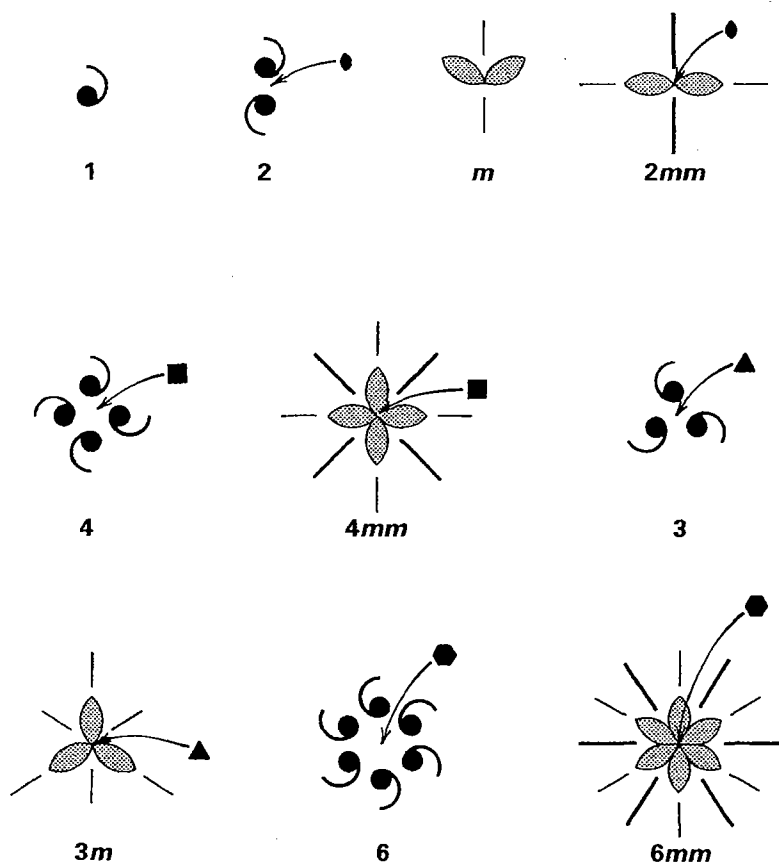



FIGURA 7.10 O conteúdo de simetria de motivos bidimensionais, designados por símbolos de Hermann-Mauguin. As locações das linhas especulares (*m*) são mostradas por meio de linhas sólidas e os eixos rotacionais pelos símbolos padrões.

ortogonais, mas a 120° entre si nos arranjos senários e ternários. Assim, em 4*mm* há dois tipos de linhas especulares: o primeiro *m* refere-se a duas linhas de reflexão em ângulos retos entre si (Fig. 7.10). O segundo *m*, em 4*mm* e 6*mm*, refere-se a linhas de reflexão intermediárias, que em 4*mm* estão a 45° em relação ao primeiro conjunto de linhas, e que em 6*mm* estão a 30°. *Os 10 grupos pontuais planos são os análogos bidimensionais dos 32 grupos pontuais tridimensionais (classes de cristais)* discutidos no Capítulo 6 (esses conceitos são extensamente ilustrados no módulo III do CD-ROM).

Conteúdo de simetria de retículos planos

Os arranjos ordenados bidimensionais podem ser avaliados levando em conta o tipo de retículo (Fig. 7.5) e a simetria do motivo (Fig. 7.10). A Figura 7.11 mostra alguns exemplos de interação entre tipo de retículo e distribuição de motivos. A Figura 7.11a mostra uma cela unitária oblíqua primitiva baseada em uma distribuição regular de vírgulas. Somente um eixo unitário (1) é compatível com esse padrão. Como a cela é primitiva (*p*) e contém somente simetria rotacional unitária (1),

(*a*) *p*1 Ampliação (*b*) *p*2

(*c*) *p*2 (*d*) *p*2

(*e*) *p*4 (*f*)

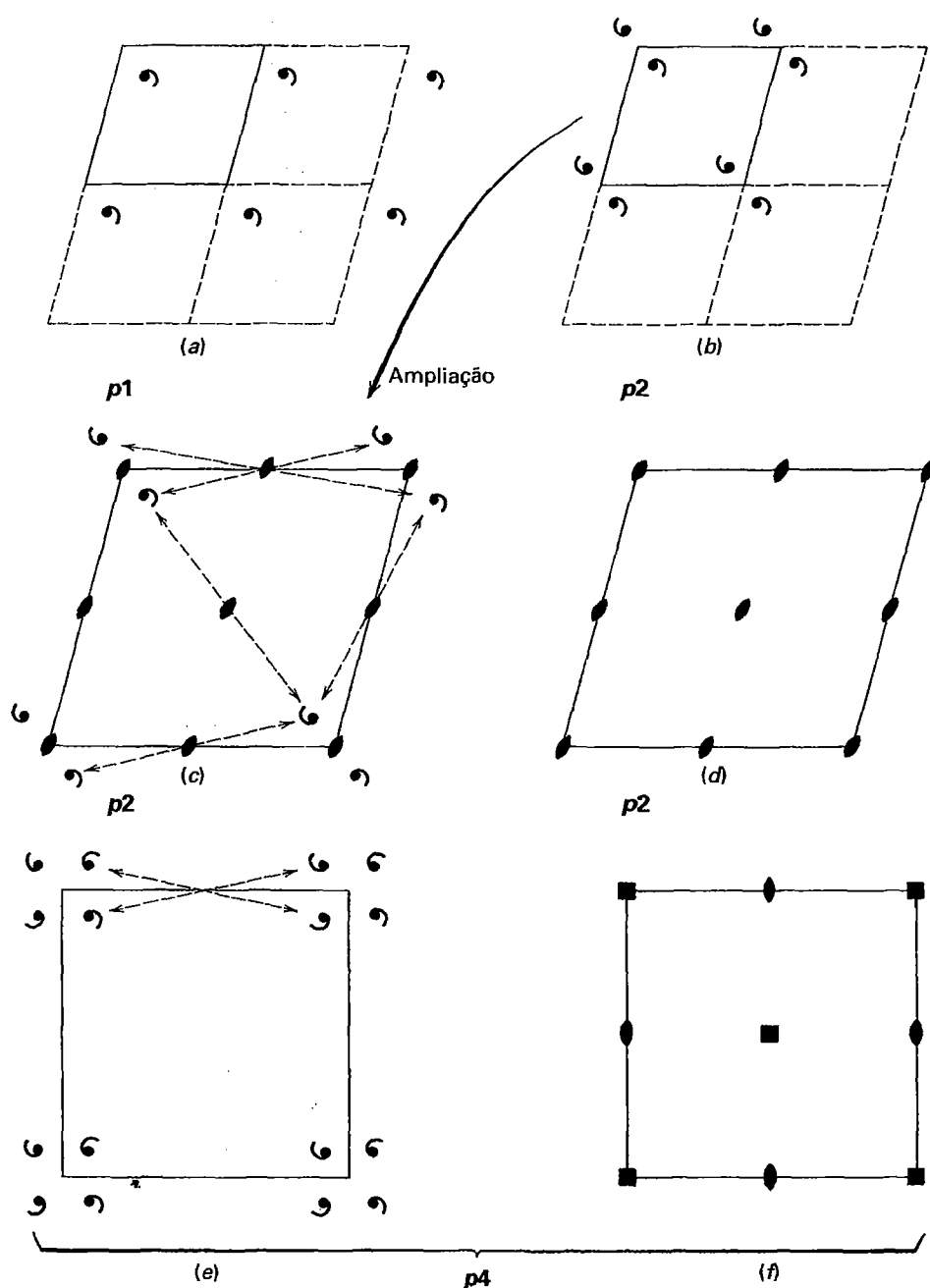



FIGURA 7.11 Exemplos de elementos de simetria rotacional compatíveis com um retículo primitivo oblíquo de (a) a (d) e de um retículo quadrado primitivo, em (e) e (f). Ver texto para explicação.

a combinação é um grupo plano *p*1. Uma repetição de duas vírgulas relacionadas por rotação binária, no mesmo retículo de *a*, é mostrada na Fig. 7.11b. Essa repetição é mostrada como *p*2, um retículo primitivo com simetria binária. Quando as locações de todas as possíveis rotações binárias são mostradas, o resultado é aquele representado na Fig. 7.11c (uma ampliação da Fig. 7.11b). As rotações binárias ocorrem nos mesmos nós dos vértices, no meio das arestas da cela, como também em uma localização no centro da mesma. As linhas tracejadas indicam a relação existente entre vírgulas selecionadas, relacionadas entre si por meio dessas rotações binárias. Para representar o conteúdo total de simetria de *p*2, por exemplo, o procedimento-padrão seria eliminar os motivos unitários (conforme *International Tables for Crystallography*, vol. A) e simplesmente mostrar o conteúdo de simetria (como na Fig. 7.11d).

Outro exemplo é uma opção de retículo quadrado, como na Fig. 7.11e. Esse retículo contém pontos de rotação quaternária nos nós dos vértices e no centro, se a distribuição de vírgulas (representando motivos) for avaliada com cuidado. Além disso, há rotações binárias no meio das arestas dos quadrados. O conteúdo total de simetria de *p*4 é mostrado na Fig. 7.11f.

Um retículo plano é o resultado de translações em duas direções diferentes e, portanto, combinações de reflexões de espelho (*m*) e translações (*t*) devem ser consideradas. Tal combinação de reflexão com translação (*n* + *t*) é conhecida como **operação de deslizamento**, na qual o elemento de simetria é a *reflexão de deslizamento* (*g*). A Fig. 7.12a é uma ilustração do modo como uma linha de reflexão atua sobre uma fileira regular de nós. Isso é bastante diferente do que ocorre quando uma linha de deslizamento (ou reflexão de deslizamento) está presente. Uma reflexão de deslizamento faz com que um motivo seja refletido por um espelho e sofra translação por uma distância de ½ *t*, paralelamente à linha de reflexão (Figs. 7.12b, c e d). Os motivos unitários são relacionados por uma linha de deslizamento (ou plano de deslizamento) que tem um componente translacional de *t*/2, sendo *t* a translação mais curta paralela à linha de deslizamento.

Levando em conta a existência dos dez grupos pontuais bidimensionais (planos) (Fig. 7.10) conjuntamente com os cinco retículos planos (Fig. 7.5) e a possibilidade de reflexões de deslizamento (*g*) adicionadas a (ou no lugar de) possíveis reflexões especulares (*m*), chega-se aos assim denominados **grupos planos** bidimensionais.

Grupos planos bidimensionais

A infinita e regular repetição de motivos em um plano é descrita por **grupos planos** bidimensionais. Para se avaliar o grupo bidimensional, é necessário que se determine a forma (oblíqua, retangular, hexagonal ou quadrada) e a possível multiplicidade (*p* ou *c*) do tipo de retículo plano (Fig. 7.5), bem como a compatibilidade entre os grupos pontuais livres de translação (1, 2, 3, 4, 6, *m*, 2*mm*, 3*m*, 4*mm* e 6*mm*) com esses tipos de retículos (Fig. 7.10). Além disso, deve ser avaliada a possível presença de reflexões de deslizamento (*g*) no lugar de possíveis reflexões de espelho (ou adicionalmente a estas); também devem ser levadas em consideração todas as possíveis combinações de tipos de retículos com elementos de simetria permitidos. Em uma cela retangular, os elementos de simetria *m* e *g* são possíveis, bem como a opção por uma cela primitiva (*p*) ou centrada (*c*). Como exemplo, o grupo pontual *m* pode resultar em *pm*, *pg*, *cm* e *cg* como grupos planos bidimensionais possíveis (Fig. 7.13). Da mesma forma, para 2*mm* pode-se considerar *p*2*mm*, *c*2*mm*, *p*2*mg*, *p*2*gg*, *c*2*mg* e *c*2*gg* como opções permitidas de grupos planos bidimensionais. Entretanto, nem todas as combinações supracitadas são grupos planos válidos.

FIGURA 7.12 Simetria especular e linhas e planos de deslizamento. (a) Um arranjo bidimensional de um motivo assimétrico com espaçamento *t* relacionado por uma linha de reflexão, ou um espelho (*m*) perpendicular à página. (b) Um arranjo bidimensional de motivos que estão relacionados, por meio de uma linha de deslizamento, por um componente de deslizamento *t*/2. (c) Uma ilustração tridimensional de um plano de deslizamento com um componente de deslizamento *t*/2. (Em ilustrações gráficas, as linhas de reflexão e os traços dos espelhos perpendiculares à página são mostrados como linhas sólidas; linhas de deslizamento e os traços de planos de deslizamento são mostrados por linhas tracejadas.) (d) Pegadas humanas mostrando a relação de motivos (pegadas) por uma linha de deslizamento. Componente de deslizamento: *t*/2.

FIGURA 7.13 Exemplos de simetria especular e de deslizamento compatíveis com um retículo retangular (de *a* a *c*) e com retículo quadrado *d*. A coluna da esquerda mostra a forma da cela unitária e a distribuição dos motivos com respeito à configuração da cela unitária. Na coluna da direita, é fornecida somente a distribuição dos elementos de simetria no que diz respeito à configuração da cela unitária. As direções cristalográficas são indicadas pelos eixos *x* e *y*. Os planos de espelho (*m*) são representados por linhas grossas contínuas e os planos de deslizamento (*g*) por linhas tracejadas. Os eixos de rotação são representados pelos símbolos padrões (ver Figs. 6.12 e 6.24).

(a) Uma cela retangular primitiva com planos especulares paralelos ao eixo *y*.

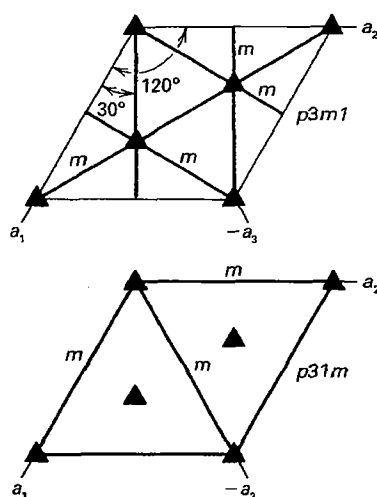
(b) Uma cela retangular centrada. A combinação da centragem com linhas especulares produz linhas de deslizamento paralelas e intercaladas com os espelhos.

(c) Uma cela retangular primitiva com deslizamentos paralelos ao eixo *y*.

(d) Na ilustração da esquerda, é mostrada a localização de uma das quatro possíveis linhas de deslizamento diagonais, tendo como base a distribuição de agrupamentos de motivos. Na coluna da direita, a simetria total desse arranjo plano quadrado consiste em eixos de rotação quaternários nos vértices e no centro da cela; eixos de rotação binários no meio das arestas; linhas especulares paralelas aos eixos *x* e *y*; linhas especulares em duas posições diagonais e linhas de deslizamento intercaladas com as linhas especulares diagonais.

TABELA 7.1 Grupos pontuais bidimensionais e grupos espaciais*

Retículo	Grupo pontual	Grupo plano
Oblíquo *p*	1	*p*1
	2	*p*2
Retangular *p* e *c*	*m*	*p m* *p g* *c m*
	2*mm*	*p*2 *mm* *p*2 *mg* *p*2 *gg* *c*2 *mm*
Quadrado *p*	4	*p*4
	4*m m*	*p*4 *mm* *p*4 *gm*
Hexagonal *p*	3 3*m*	*p*3 *p*3 *m*1† *p*3 1*m*†
	6	*p*6
	6 *m m*	*p*6 *mm*

*A partir de *International Tables for X-ray crystallography*, 1969, v.1, N.F.M. Henry e K. Lonsdale (eds.): Symmetry Groups, International Union of Crystallography, Kynoch Press, Birmingham, England.

†Há dois grupos distintos para 3*m*–*p*3*m*1 e *p*31*m*. Eles têm a mesma forma e o mesmo conteúdo de simetria total. Entretanto, a localização convencional das arestas da cela (definida por três eixos, a_1, a_2 e a_3) difere em 30° em relação às arestas da cela; em *p*31*m* as linhas de reflexão coincidem com as arestas da cela.

Como consequência, há somente 17 grupos planos bidimensionais possíveis (ver Tabela 7.1, Fig. 7.14). A tabela de todos os grupos pontuais bidimensionais possíveis, incluindo aqueles compatíveis com as simetrias dos grupos pontuais *m* e 2*mm* (Tabela 7.1) mostra que somente 7 das 10 possibilidades mencionadas acima realmente ocorrem para aqueles grupos. A razão para isso é que nem todas as combinações levam a grupos planos novos ou diferentes. Além disso, *a interação entre a simetria do motivo (grupo pontual plano) e a simetria das várias redes planas afeta o conteúdo geral de simetria resultante do padrão plano.* O padrão final mostra a simetria do retículo quando os elementos de simetria do motivo são alinhados com os correspondentes elementos de simetria do retículo. Se o motivo tiver menos simetria do que o retículo, o padrão expressará o menor grau de simetria do motivo, e os elementos de simetria do motivo estarão alinhados com os correspondentes elementos de simetria do retículo. Esses 17 padrões planos possíveis são conhecidos como *grupos planos* e são mostrados na Fig. 7.14. Ilustrações representando quatro desses grupos planos são mostradas no Quadro 7.2. (Desenvolvimentos gráficos interativos de 7 dos 17 grupos planos possíveis são mostradas no módulo III do CD-ROM, sob o título "2-Dimensional Order: Generation of Seven Plane Groups".) Ilustrações mais detalhadas de cada um desses grupos planos bidimensionais podem ser encontradas em *International Tables for X-ray Crystallography* 1: 57-72 (ver referência ao fim deste capítulo).

Ordem tridimensional

Acabamos de construir o embasamento para entender a regularidade da matéria cristalina tridimensional. Na ordem tridimensional, é necessária uma terceira direção (vetor) para descrever a distribuição dos nós em um retículo tridimensional (espacial).

Retículos tridimensionais

Para a compreensão das estruturas atômicas dos cristais, é necessário o conceito de cela tridimensional (3D). Isso pode ser construído por meio da adição de uma translação adicional (vetor) aos retículos planos (2D) da Fig. 7.5. Esse terceiro vetor não deve estar contido no plano das redes bidimensionais. Em 3D, o espaço vetorial é definido por três eixos não coplanos, *x*, *y* e *z*, que se interceptam na origem. Os vetores da cela unitária são denotados como **a**, **b** e **c**, e as translações da cela unitária ao longo de *x*, *y* e *z*, respectivamente, são denominadas de *a*, *b* e *c* (Fig. 7.15). Os eixos coordenados *x*, *y* e *z* são comumente designados de eixos *a*, *b* e *c* (Fig. 7.15). As dimensões da cela unitária nas descrições de minerais (ver Capítulos 15-19) são expressas como *a*, *b* e *c*, em unidades de angstrom (Å) ou de nanômetros (nm).

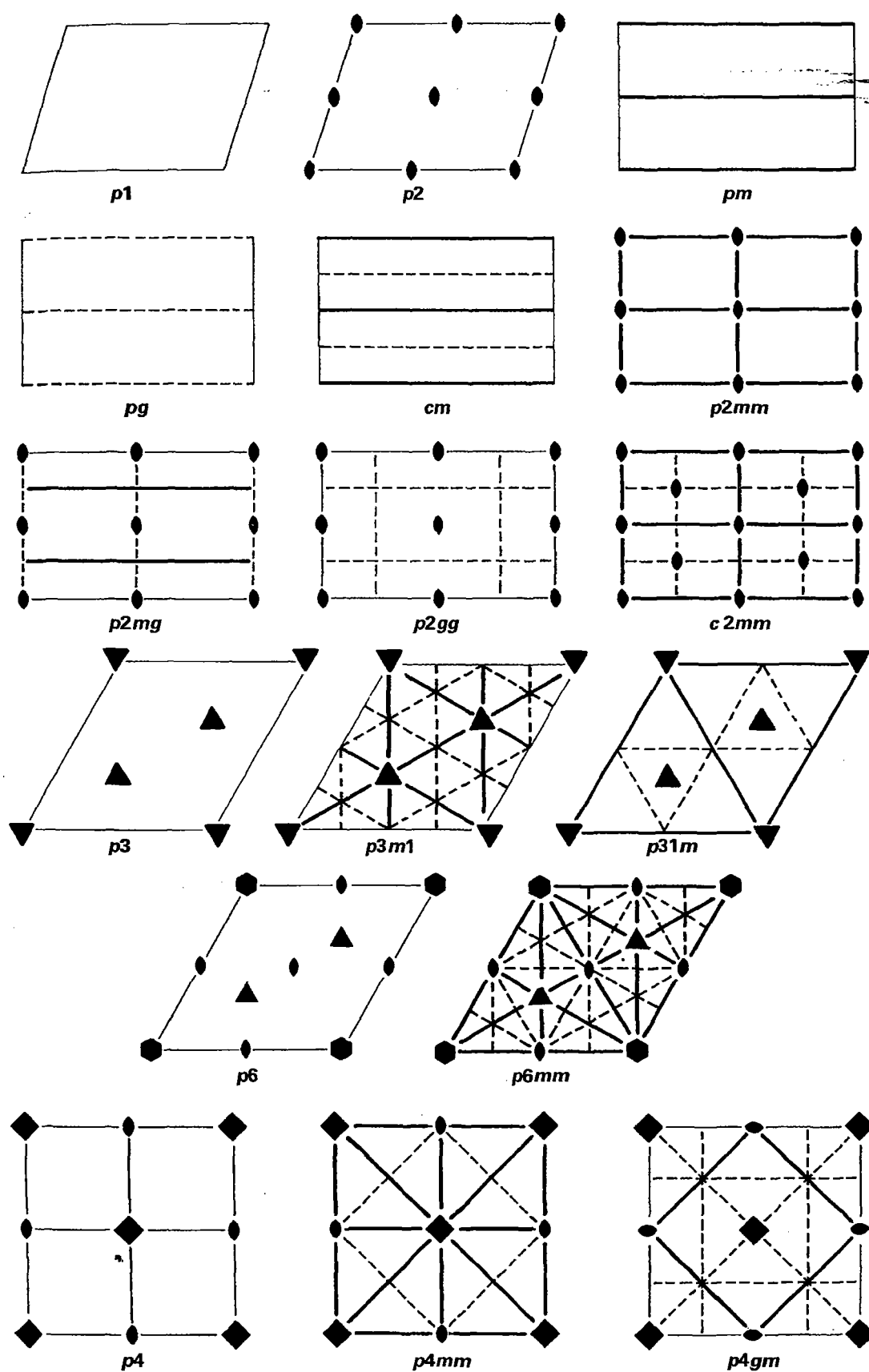
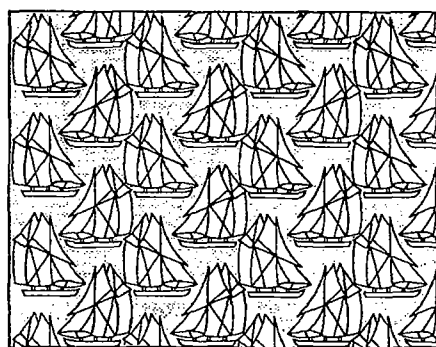



FIGURA 7.14 Representações gráficas do conteúdo de simetria dos 17 grupos planos. Linhas grossas contínuas (*m*), linhas tracejadas (*g*) e eixos de simetria rotacional são perpendiculares à página.

QUADRO 7.2 Desenhos periódicos

Ciência e arte frequentemente se encontram. Talvez o exemplo mais óbvio de simetria na arte seja mostrado pelos intrincados desenhos do artista plástico holandês M.C. Escher, cujos desenhos de peixes, pássaros, centauros e outros objetos cobrem o espaço como ladrilhos bidimensionais. A simetria inerente a esses desenhos bidimensionais representa vários padrões dos 17 grupos planos bidimensionais. Muitos desses desenhos foram compilados por Caroline H. MacGillavry em um livro intitulado *Fantasy and Symmetry: The Periodic Drawings of M.C. Escher* (ver as referências bibliográficas). Dois desenhos de Escher reproduzidos nesse livro são mostrados aqui. Segue-se uma breve passagem da introdução (página IX) desse livro:

(*a*) Peixes e barcos

(*b*) Pássaros e peixes

(*c*) O barco a vela *Bluenose*

(*d*) Folha de bordo canandense

> Ocorreu a vários cientistas *presentes nesse encontro* (Quinto Congresso Internacional da União internacional de Cristalografia, ocorrido em Cambridge, Inglaterra, em 1960) que os desenhos periódicos de Escher (em uma exposição organizada para o mesmo encontro pelos cristalógrafos J.D.H e Gabrielle Donnay) constituiriam um excelente material para o ensino dos princípios da simetria. Esses padrões são suficientemente complexos para ilustrar claramente os conceitos básicos da translação e de outras operações de simetria que frequentemente tornam-se obscuros pelos desajeitados arranjos de pequenos círculos que os professores de cristalografia desenham nos quadros negros para simular átomos.

Qualquer um dos livros sobre a obra de Escher é maravilhoso para explorar a simetria bidimensional em ladrilhos e na natureza e para determinar muitos aspectos das estruturas cristalinas. Os arranjos de motivos nas *quatro ilustrações representam* 4 dos 17 grupos planos bidimensionais possíveis (listados na Tabela 7.1 e ilustrados na Fig. 7.14). Quando é adicionada cor a esses padrões planos bidimensionais, resultam *padrões bidimensionais* que podem ser interpretados como a projeção de um padrão tridimensional no plano da página (ver, por exemplo, Buseck, 1997).

As figuras (a) e (b) são reproduzidas de ilustrações (estampas 1a e 2, respectivamente) de M.C. Escher, publicadas por Caroline H. MacGillavry (ver lista de referências); copyright© 2006 por The M.C. Escher Company – Holland. Todos os direitos reservados. As figuras (c) e (d) são reproduzidas de François Brisse da sua publicação intitulada "La Symétrie bidimensionelle et le Canada" (ver lista de referências ao fim do capítulo), que ele preparou para o Décimo segundo Congresso da União Internacional de Cristalografia, ocorrido em Ottawa, Canadá, 1981. Os grupos planos bidimensionais representados por essas ilustrações são em (a), *p*1, em (b), *p*2, em (c), *pg*, e em (d), *p*4*gm*.

A melhor forma de avaliar a forma e o tamanho da cela unitária, bem como *o conteúdo de simetria de um desenho* periódico que se estende infinitamente, é sobrepondo uma folha de papel transparente a ele. Nesse papel transparente, substitua o *menor motivo*, ou uma parte do motivo (um motivo-unitário) por círculos opacos (nós). Se houver simetria, o melhor é colocar esses nós na locação de tais elementos de simetria (rotações, *m* ou *g*). Uma vez que os nós tenham sido locados, o retículo do desenho pode ser visto se forem desenhadas linhas entre os nós. Certifique-se de usar os símbolos padrões para rotações perpendiculares à página (⬮, ▲, ■, ⬢) e para espelhos (linhas contínuas) e deslizamentos (linhas tracejadas). Isso revelará a similaridade do grupo plano (como deduzido dessas quatro ilustrações artísticas) com as representações da Fig. 7.14 (ver também Klein, 2008; Buseck, 1997, com referências completas ao fim do capítulo, e http://marie.epfe.ch/escher/).

FIGURA 7.15 (a) Representação esquemática dos vetores **a**, **b** e **c**, ao longo de direções de eixos coordenados *x*, *y* e *z*, respectivamente. Um vetor geral, **r**, nesse espaço tridimensional, pode ser expresso como uma combinação linear de **a**, **b** e **c**, de modo que **r** = *x***a** + *y***b** + *z***c**, onde *x*, *y* e *z* são números reais. Os eixos coordenados *x*, *y* e *z* (associados às arestas de cela *a*, *b* e *c* respectivamente) são geralmente designados eixos *a*, *b* e *c*.

Quando as cinco redes planas (mostradas na Fig. 7.5) são dispostas de várias maneiras ao longo de uma terceira dimensão (*z*), formam-se arranjos periódicos em três dimensões. Eles são denominados **retículos espaciais** e podem ser primitivos ou não primitivos (Fig. 7.16). Um **retículo espacial primitivo** é um paralelepípedo contendo pontos de retículo somente nos vértices. Se a cela unitária for não primitiva, nós adicionais ocorrerão em várias localizações. (1) Os nós podem ser centrados em duas faces opostas da cela unitária*. Quando estiverem centrados ao longo da direção axial *a* (*x*), são denominados de *A*-centrados, quando ao longo de b (*y*), a denominação é B-centrado, e em c (*z*), C-centrado. Se os nós estiverem centrados em *todas* as faces da cela unitária, ela será designada como *F* (indicando que é centrada em todas as faces). (2) Se os nós ocuparem o centro da cela, ela é denominada *cela de corpo centrado* ou *I*, (do alemão *innenzentriert*). Esses vários tipos de celas unitárias são mostrados na Fig. 7.16 e os tipos de cela unitária são designados por meio das letras que os descrevem: *P*, *A*, *B*, *C*, *F* ou *I*.

Existem, em retículos espaciais, duas opções de cela unitária derivadas do empilhamento de uma rede hexagonal (ver a Fig. 7.5d e a Fig. 7.16, números 10, 11). Uma rede com duas translações iguais (a_1 e a_2) formando um ângulo de 120° entre si produz um retículo espacial hexagonal (Fig. 7.16, número 10) quando empilhada ao longo da terceira dimensão. Uma cela unitária romboédrica (*R*) é produzida quando uma rede hexagonal é empilhada ao longo das direções da aresta de um romboedro de forma que as direções de translação sejam a_R e que os ângulos entre as três arestas equivalentes da cela unitária sejam α_R (Fig. 7.16, número 11).

Em arranjos tridimensionais, um número considerável de opções de celas unitárias é possível. Para reduzir o número de opções, os cristalógrafos determinaram as seguintes diretrizes para a escolha da cela unitária:

1. As arestas da cela unitária devem coincidir, se possível, com a simetria dos eixos da cela.
2. As arestas devem ser relacionadas entre si pela simetria do seu retículo.
3. A cela com o menor tamanho possível deve ser escolhida de acordo com (1) e (2).

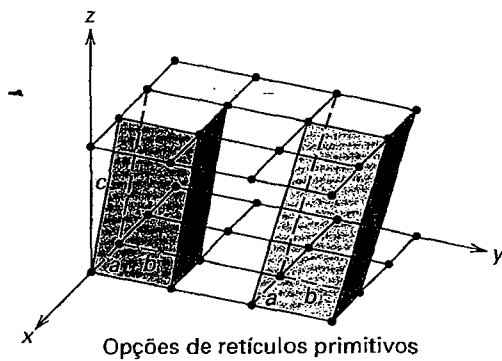
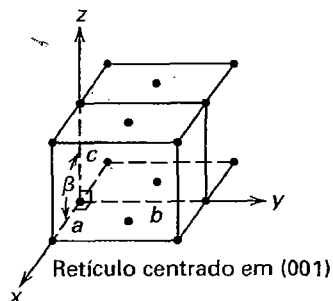
Qualquer arranjo tridimensional de nós pode ser formado por uma cela primitiva. No entanto, na maioria dos casos é desejável e apropriado escolher uma cela unitária não primitiva.

Os retículos espaciais devem também ser compatíveis com os 32 elementos de simetria não idênticos e com as combinações de elementos de simetria (sem translação, como foi discutido no Capítulo 6) que definem as classes cristalinas (grupos pontuais) e os sistemas cristalinos. *Existem 14 retículos compatíveis com esses 32 grupos pontuais.* Eles são denominados **retículos de Bravais**** e são ilustrados na Fig. 7.16. Como mostrou Auguste Bravais (1811 – 1863), esses tipos de retículos, nomeados em sua homenagem, são únicos. *Eles representam as únicas formas possíveis de formar arranjos de nós periodicamente em três dimensões* (dez dos quatorze tipos de retículos de Bravais estão desenvolvidos por meio de animações no módulo III do CD-ROM, na Seção "3-Dimensional Order: Generation of 10 Bravais Lattices").

Os vários retículos mostrados na Fig. 7.17 podem ser arranjados nos seis sistemas cristalinos (ver o Capítulo 6). Há uma opção de retículo primitivo (*P*) para cada um dos seis sistemas cristalinos, sendo que celas centradas ocorrem em cinco destes. Por exemplo, no sistema triclínico, que inclui as simetrias 1 e $\bar{1}$, a cela unitária compatível com essas simetrias não tem restrições, e sua forma é de baixa simetria. De forma distinta, o sistema isométrico contém simetria muito alta ($4/m\bar{3}2/m$, 432, $\bar{4}3m$, $2/\bar{3}m$ e 23), a qual se reflete na cela unitária que contém os condicionantes de simetria mais altos. Deve-se levar em consideração que somente uma cela de face centrada (isto é, *C*, no sistema ortorrômbico) é mostrada na Fig. 7.17. Se a cela tivesse sido escolhida de tal forma que fosse *A*-centrada ou *B*-centrada em vez de *C*-centrada, esse fato não traria a necessidade de uma nova categoria de tipo de retículo. As celas *A*-centradas, *B*-centradas e *C*-centradas são simetricamente idênticas e podem ser convertidas mutuamente entre si se forem feitas trocas apropriadas nos eixos cristalográficos. A Tabela 7.2 resume essa discussão.

* N. de R. T.: Esse arranjo geométrico tridimensional é denominado, por muitos autores, de face centrada.

** N. de R. T.: Pronuncia-se [bravé].

Opções de retículos primitivos

(1) A repetição de uma rede oblíqua (ou retículo plano) segundo um ângulo arbitrário produz *retículos triclínicos primitivos.*

Retículo primitivo

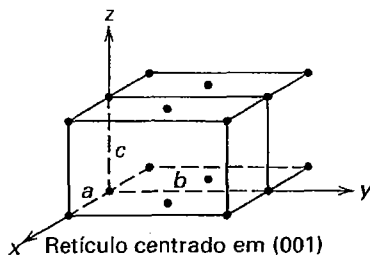
(2) A repetição de uma rede retangular primitiva em uma direção vertical (*z*) com um ângulo $x \wedge z\ (\beta) \neq 90°$ leva a um *retículo monoclínico primitivo.*

Retículo centrado em (001)

(3) A repetição de uma rede retangular centrada em uma direção vertical (*z*) com ângulo $x \wedge z\ (\beta) \neq 90°$ leva a um *retículo monoclínico centrado.*

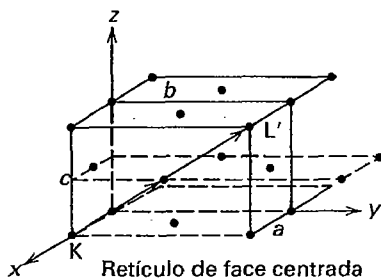
Retículo primitivo

(4) A repetição de uma rede retangular primitiva em uma direção vertical (*z*) com ângulo $x \wedge z = 90°$ leva a um *retículo ortorrômbico primitivo.*

Retículo centrado em (001)

(5) A repetição de uma rede retangular centrada em uma direção vertical (*z*) com ângulo $x \wedge z = 90°$ leva a um *retículo ortorrômbico centrado.*

Retículo de corpo centrado

(6) A repetição de uma rede retangular primitiva na direção entre os nós K e L resulta em retículo ortorrômbico com um nó central. Esse é um *retículo ortorrômbico de corpo centrado.*

Retículo de face centrada

(7) A repetição de uma rede retangular centrada numa direção entre os nós K e L′ (na face frontal) faz com que todas as faces da rede tridimensional sejam centradas. Esse é um *retículo ortorrômbico de face centrada.*

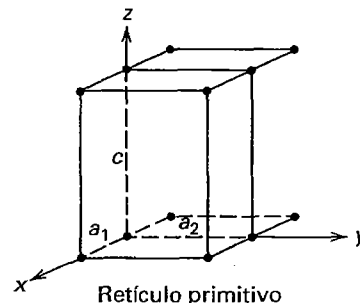
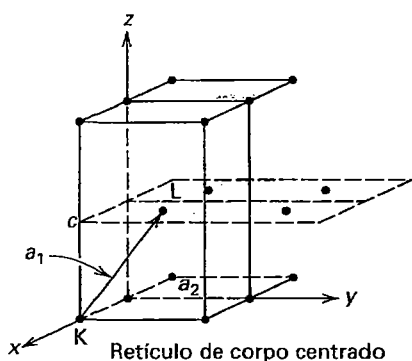
Retículo primitivo

(8) A repetição de uma rede quadrada na direção *z*, com um ângulo $x \wedge z = 90°$, e com a translação $c \neq a_1$ ou de a_2, resulta em um *retículo tetragonal primitivo.*

FIGURA 7.16 A repetição das cinco redes (retículos planos; Fig. 7.5) de várias formas, em três dimensões, (conforme especificado abaixo de cada ilustração) produz os 14 retículos espaciais possíveis. As letras *a*, *b* e *c* representam as dimensões da cela unitária ao longo dos eixos *x*, *y* e *z*, respectivamente. Esses 14 tipos de retículos são também conhecidos como os 14 retículos de Bravais (ver também a Fig. 7.17).

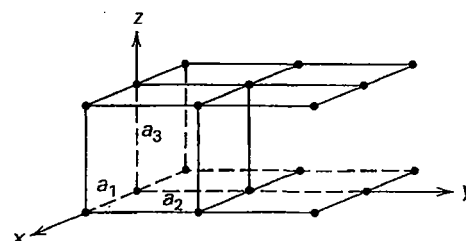
(*continua*)

Retículo de corpo centrado

(9) A repetição da mesma rede que em (8), mas agora, em uma direção entre os nós K e L produz um *retículo tetragonal de corpo centrado.*

Retículo primitivo

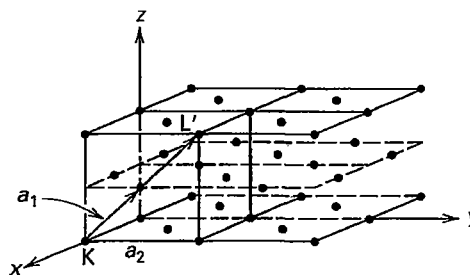
(10) Repetição de uma rede hexagonal na direção z, de tal forma que o ângulo $x \wedge z = 90°$ leva a um retículo hexagonal primitivo. Se esta escolha de retículo for rotada três vezes em torno do eixo z, resultará em um *retículo hexagonal C-centrado.*

Retículo romboédrico

(11) Uma rede ortogonal pode também ser repetida paralelamente às direções das arestas de um romboedro (a_R). Isso produz um *retículo romboédrico,* cujas arestas têm direções simétricas em relação ao eixo $\bar{3}$, paralelamente à direção de z.

Retículo primitivo

(12) A repetição de uma rede quadrada na direção z, sendo o ângulo $x \wedge z = 90°$ e com translação $c = a_1$ e a_2, produz um *retículo isométrico primitivo.*

Retículo de corpo centrado

(13) A repetição de uma rede quadrada em uma direção entre os nós K e L (uma diagonal ao corpo) produz um retículo *isométrico de corpo centrado.*

Retículo de face centrada

(14) A repetição de uma rede quadrada ao longo da linha que une os nós K e L' (na face frontal) produz um *retículo isométrico de face centrada.*

FIGURA 7.16 (continuação)

A multiplicidade da cela (Tabela 7.2) diferencia as opções de retículos *primitivos* e *não primitivos*. Lembre que um retículo primitivo somente tem nós nos vértices. Em três dimensões, cada nó de vértice é compartilhado com oito celas adjacentes. Num retículo primitivo como esse, há oito nós nos vértices, sendo que cada 1/8 de cada nó contribui para a cela. Ou seja, a cela unitária tem uma multiplicidade de $8 \times 1/8 = 1$. Em uma cela de face centrada, cada nó na face é compartilhado entre duas celas adjacentes. Portanto, o conteúdo total de nós de uma cela de lado centrado é $8 \times 1/8 = 1$ (contabilizando os nós dos vértices) $+ 2 \times ½ = 1$ (dos nós nos centros), resultando numa multiplicidade de $1 + 1 = 2$. Qualquer nó interior a uma cela, como no caso de uma opção de corpo centrado, pertence somente à própria cela (ver também a ilustração na abertura do Capítulo 4).

Em minerais, a forma e tamanho das celas unitárias são mais comumente determinadas por técnicas de difração de raios X (ver o Capítulo 14). A microscopia eletrônica de

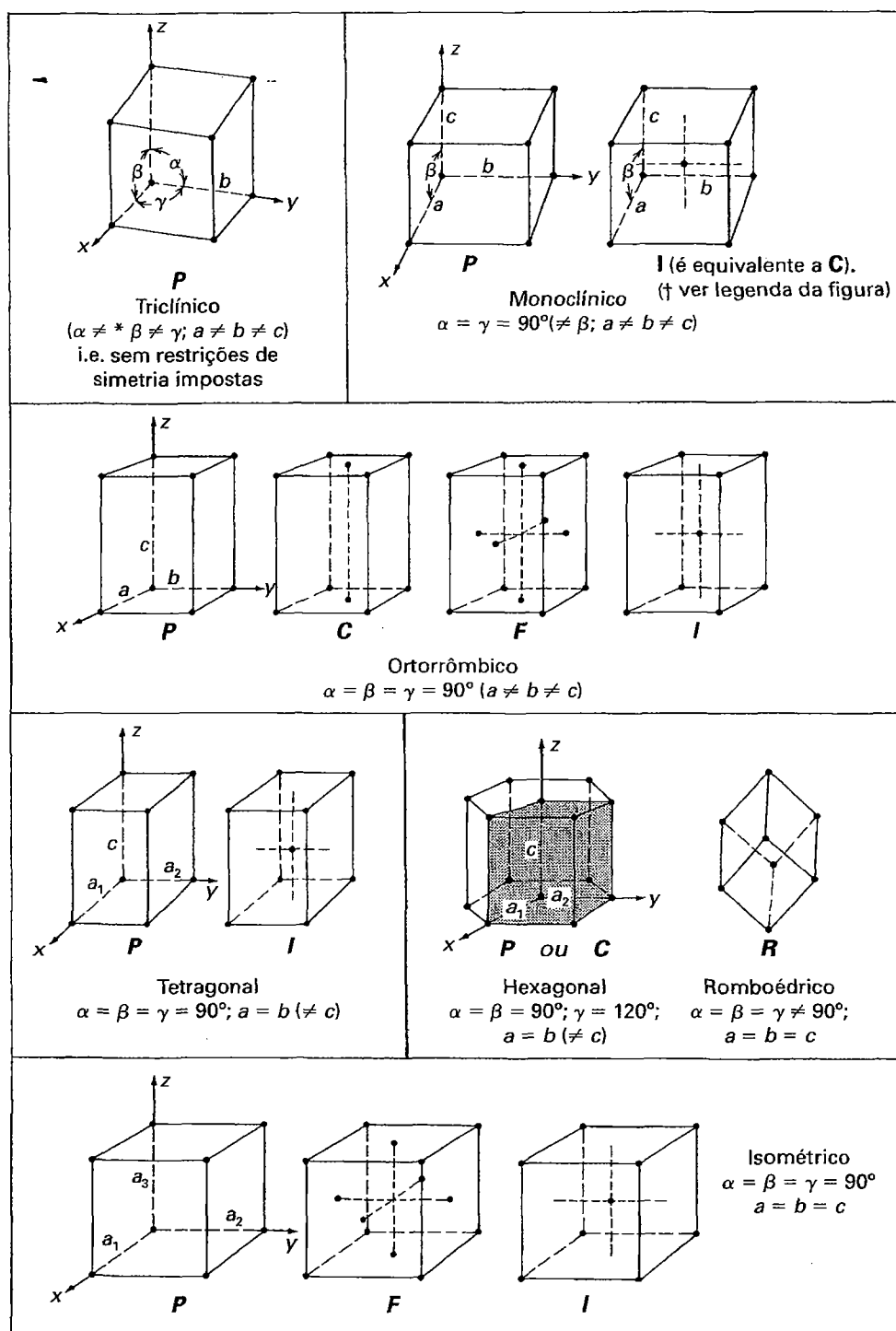



FIGURA 7.17 Os 14 únicos tipos de retículos cristalinos, conhecidos como retículos de Bravais, dispostos de acordo com o sistema cristalino. Os comprimentos axiais são indicados por *a*, *b* e *c* e os ângulos axiais por α, β e γ. Cada tipo de retículo tem seus próprios condicionantes de simetria nos comprimentos *a*, *b* e *c* e nos ângulos α, β e γ entre as arestas. Nas notações, a não equivalência entre os ângulos ou arestas que existem normalmente, mas que não é obrigatória, é colocada entre parênteses.

* O símbolo ≠ implica desigualdade por razões de simetria; igualdade pode acidentalmente ocorrer.

† No sistema monoclínico, a cela unitária pode ser descrita por uma cela de corpo centrado (*I*) ou por uma cela de face centrada (*C*) por meio de mudança na opção de comprimento do eixo *a* e do ângulo β. Vetorialmente, essas relações são: $a_I = c_C + a_C$; $b_I = b_C$; $c_I = -c_C$; e $sen\,\beta_I = a_C \operatorname{sen} \beta_C$. Os subscritos *I* e *C* referem-se aos tipos de celas unitárias.

TABELA 7.2 Descrição dos tipos de retículos espaciais e distribuição dos 14 retículos de Bravais entre os seis sistemas cristalinos

Nome e símbolo		Localização dos nós não originais	Multiplicidade da cela
Primitivo	(*P*)	....	1
Centrado lateralmente	(*A*)	Centrados na face A (100)	2
	(*B*)	Centrados na face B (010)	2
	(*C*)	Centrados na face C (001)	2
Face centrada	(*F*)	Centrados em todas as faces	4
Corpo centrado	(*I*)	Um ponto de retículo extra no centro da cela	2
Romboédrico	(*R*)	Uma cela romboédrica primitiva	1

Primitiva (*P*) em cada um dos seis sistemas cristalinos	= 6
De corpo centrado (*I*) nos sistemas monoclínico, ortorrômbico, tetragonal e isométrico	= 4
Centrado lateralmente ($A = B = C$) no sistema ortorrômbico	= 1
De face centrada (*F*) nos sistema ortorrômbico e isométrico	= 2
Romboédrico (*R*) no sistema hexagonal	= 1
Total	= 14

transmissão de alta resolução (METAR) é um método que permite a *observação direta* de imagens projetadas de estruturas de cristais em filmes fotográficos. Uma dessas imagens, do mineral cordierita, é mostrada na Fig. 7.18. As porções escuras da fotografia são áreas de alta densidade de elétrons que delineiam a imagem projetada da estrutura e mostram sua periodicidade. O retângulo superposto mostra as dimensões *a* e *b* da cela unitária da cordierita.

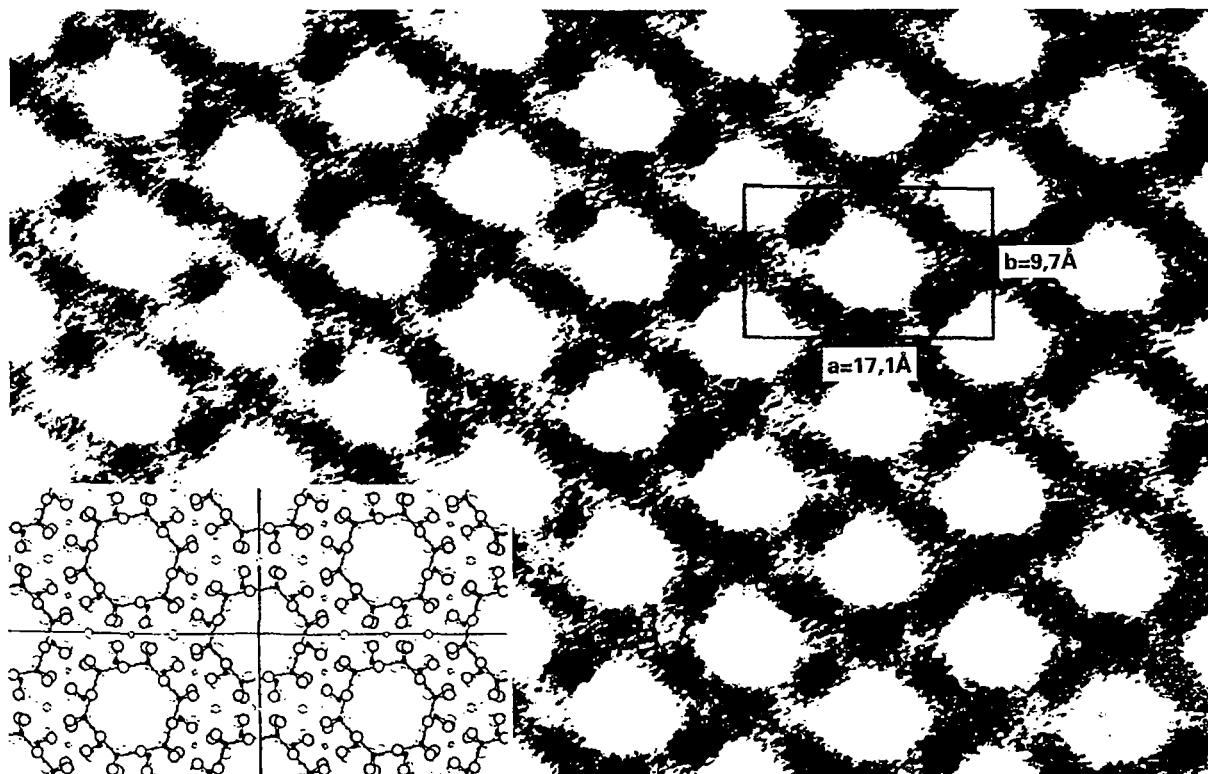



FIGURA 7.18 Imagem bastante ampliada da estrutura de uma seção *a-b* através de um cristal de cordierita, $(Mg, Fe)_2Al_4Si_5O_{18}{\cdot}nH_2O$. A base retangular *a–b de uma cela unitária ortorrômbica é delineada e as distâncias são dadas em* angstroms. O desenho inserido no canto inferior esquerdo mostra a estrutura idealizada da cordierita, determinada por meio de técnicas de difração de raios X. Os anéis que aparecem em ambas as imagens têm a composição $(Si,Al)_6O_{18}$. As escalas da estrutura idealizada e a imagem de transmissão eletrônica são idênticas. (De Buseck and Ijima, 1974, *American Mineralogist* 59:1-22.)

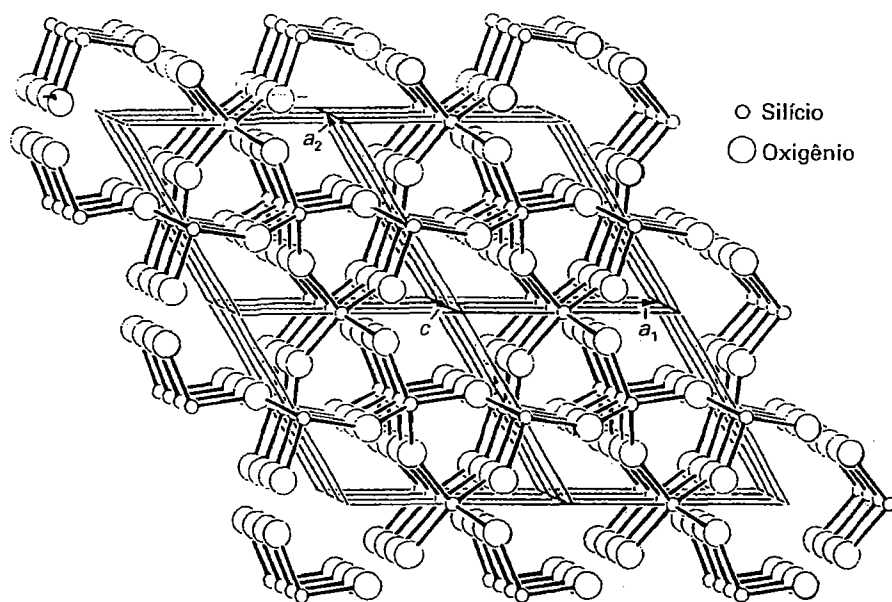



FIGURA 7.19 Representação da estrutura do quartzo (SiO_2) de baixa temperatura (α), com o eixo *c*, normalmente vertical, inclinado a um ângulo pequeno, para mostrar melhor o intervalo de repetição *c* (da cela unitária) nessa direção. O retículo espacial hexagonal, delineado pelos vários paralelepípedos, mostra que cada cela unitária (com arestas a_1, a_2 e *c*) contém uma unidade completa e representativa do padrão repetitivo da estrutura. (De Boisen, M.G. e G.V. Gibbs, 1990, *Mathematical Crystallography*, Rev. Ed. *Reviews in mineralogy* 14. Mineralogical Society of America, D.C.)

Uma reconstrução tridimensional quantitativa da locação de átomos (ou íons), os tipos de ligações químicas e suas orientações e a simetria geral interna da estrutura são geralmente adquiridos por meio de uma combinação de técnicas de difração de raios X, nêutrons e elétrons, e pode ser suplementada por uma combinação de métodos espectroscópicos (ver Capítulo 14). Esses métodos, usados individualmente ou combinados, fornecem a informação estrutural a partir da qual o retículo tridimensional (espacial) pode ser deduzido. A Figura 7.19 ilustra o tipo de retículo e a cela unitária apropriados para a estrutura do quartzo (SiO_2) de baixa temperatura (α). Essa ilustração também mostra que os pontos equivalentes em um retículo geralmente não são posições atômicas. Em vez disso, como representado na Fig. 7.19, são pontos geométricos na estrutura que têm as mesmas relações angulares e de distância aos átomos de Si e de O (e desses aos eixos ternários e binários da estrutura).

Elementos de simetria tridimensional com translação: eixos helicoidais e planos de deslizamento

III

Em nossa discussão anterior sobre os arranjos tridimensionais ordenados, como aqueles das estruturas ordenadas dos minerais, enfatizamos as três direções vetoriais não coplanos do retículo contendo espaçamento específico entre si (que são comumente designadas de *periodicidade* da estrutura). Agora, vamos considerar aqueles elementos de simetria que combinam uma operação de simetria com uma translação.

A combinação de uma operação rotacional com uma translação (*t*) paralela ao eixo de rotação produz uma **operação de rotação helicoidal***. A combinação de uma reflexão de espelho com um componente translacional (*t*/2 ou *t*/4) paralelo ao espelho resulta em uma **operação de deslizamento**. Os elementos de simetria correspondentes são **eixos helicoidais** e **planos de deslizamento**. (Animações de operações de eixos helicoidais e de deslizamento são fornecidas no módulo III do CD-ROM na Seção "3-Dimensional Order: Screw Axes and Glide Planes".)

Vários eixos helicoidais são possíveis, já que as operações de rotacionais binárias, ternárias, quaternárias e senárias podem todas ser combinadas com uma translação (um eixo de rotação unitário combinado com uma translação é equivalente a uma translação somente). Por si só, uma rotação por um ângulo (α) em torno de um eixo imaginário gera uma sequência de motivos em redor de um círculo. Com um ângulo de rotação de 90°, um padrão com quatro motivos é gerado, como mostra a Fig. 7.20. Numa operação de eixo helicoidal quaternário, os três motivos por meio são gerados a partir do motivo original em uma trajetória tridimensional helicoidal (como no movimento de um parafuso; Fig. 7.20b). Isso significa que as operações quaternárias de rotação helicoidal causam a rotação do motivo por meio de ângulos de 90° ao mesmo tempo em que causam a translação dele paralelamente ao eixo de rotação. Diz-se que os eixos de rotação helicoidal são isogônicos (do grego, significando "mesmo ângulo") com os eixos de rotação. Todos os possíveis eixos de rotação helicoidal isogônicos com eixos de rotação são ilustrados na Fig. 7.21.

Os símbolos de eixos de rotação helicoidal são os mesmos dos eixos de rotação seguidos de um subscrito que, ao ser invertido, representa a fração da translação (*t*) inerente à operação (Tabela 7.3). Por exemplo, 2_1 significa que ½ *t* é a distância da translação envolvida (onde ½ é obtido ao colocar-se o subscrito sobre o símbolo principal do eixo, para se deduzir a fração). Para uma rotação ternária, há dois eixos possíveis, 3_1 e 3_2. O componente translacional em ambos os eixos helicoidais é 1/3*t*, mas uma convenção permite a distinção entre as

* N. de R.T.: Também denominada rotação em parafuso; *screw operation*, em inglês.

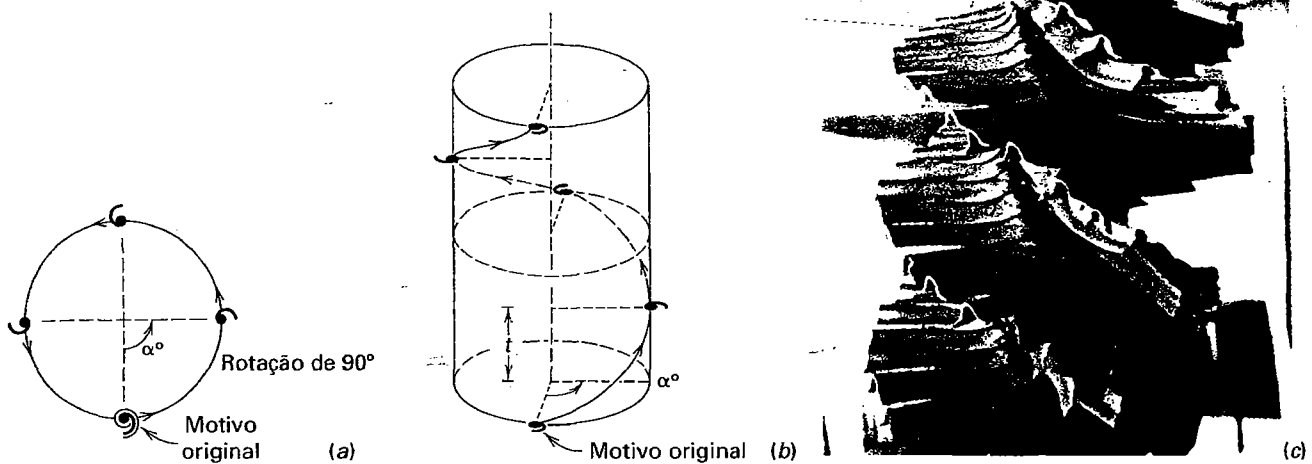



FIGURA 7.20 Geração de padrões por rotação quaternária (a) e uma combinação de translação e rotação (b) resultando em um movimento helicoidal (4_1). (c) Exemplo de eixo helicoidal de ordem múltipla na direção vertical de uma palmeira. A operação de rotação helicoidal é mostrada pelos remanescentes das folhas podadas. A simetria rotacional é aproximadamente 30. (Fotografada por C. Klein em Darwin, Northern Territory, Austrália.) Como foi discutido nas páginas 140-141, objetos independentes podem ter simetria rotacional ilimitada, enquanto tal simetria é limitada a 1, 2, 3, 4 e 6 em arranjos ordenados.

direções de rotação helicoidal. Quando a razão do subscrito ao número do eixo de rotação é menor do que ½ (como ⅓, para 3_1), a rotação helicoidal é considerada *dextrógira*. Uma rotação helicoidal dextrógira é aquela que se afasta do observador por uma rotação em sentido horário. Quando essa razão é maior que ½, é *sinistrógira* (como em 3_2), e quando a razão é de ½, a rotação helicoidal é considerada de direção *neutra* (o motivo para no mesmo local independentemente da direção em que a rotação acontece; Fig. 7.21). Em outras palavras, 3_1 e 3_2 são um *par enantiomórfico de eixos helicoidais*, sendo 3_1 dextrógiro e 3_2 sinistrógiro. Da mesma forma, os seguintes pares são também enantiomórficos: 4_1 e 4_2, 6_1 e 6_5, e 6_2 e 6_4 (Tabela 7.3). Ver o Capítulo 9 para uma discussão mais aprofundada da representação dos eixos helicoidais.

Um padrão regular pode também ser gerado por uma combinação de uma reflexão em espelho com uma translação ($m + t$). Isso é conhecido como uma **operação de deslizamento** ou *reflexão de deslizamento* (conforme mostrado na Figura 7.12c). Em padrões planos (Figs. 7.13b e c), uma linha de deslizamento relaciona motivos em ambos os lados da linha com uma periodicidade igual à metade da translação do retículo. Em padrões tridimensionais, uma variedade maior de movimentos de deslizamento pode ocorrer e esses são representados por **planos de deslizamento**. Lembre-se que a ordem interna, bem como a morfologia externa dos cristais, é referenciada a três eixos: *a*, *b* e *c* (Capítulo 6). O eixo *c* é vertical e os eixos *a* e *b* dispõem-se em um plano que não contém *c*. Direções específicas de deslizamento podem ser identificadas em padrões bidimensionais e tridimensionais e expressas em relação a esses eixos. Se o componente de deslizamento ($t/2$) em um arranjo tridimensional ordenado for paralelo ao eixo *a*, será denominado *deslizamento a* e representado pelo símbolo *a*. Da mesma forma, se o componente de deslizamento ($t/2$) for paralelo aos eixos *b* ou *c*, o deslizamento será denominado *deslizamento b* ou *c*, respectivamente. Se o componente de deslizamento for representado por $a/2 + b/2$, $a/2 + c/2$, $b/2 + c/2$ ou $a/2 + b/2 + c/2$ será referido como um *deslizamento diagonal* e representado pelo símbolo *n*. Se o componente de deslizamento for representado por $a/4 + b/4$, $b/4 + c/4$, $a/4 + c/4$ ou por $a/4 + b/4 + c/4$ será conhecido como um *deslizamento do diamante* e simbolizado pela letra *d* (ver a Tabela 7.3). No *deslizamento do diamante* (*d*), as translações simultâneas representam um quarto das arestas da cela, em um *deslizamento diagonal (n)*, os componentes translacionais são iguais à metade das arestas da cela. Ver o Capítulo 9 para uma discussão mais aprofundada da representação das várias operações de deslizamento.

TABELA 7.3 Nomenclatura de operações de simetria envolvendo translação

Nome	Operações de simetria translacional	Notação de Hermann-Mauguin*
Eixo de rotação helicoidal	Rotação + Translação	2_1; 3_1; 3_2*; 4_1; 4_3; 4_2; 6_1; 6_5; 6_2; 6_4; 6_3
Plano de deslizamento	Reflexão + Translação	*a, b, c, d, n*

* Pares enantiomórficos estão agrupados conjuntamente.

Grupos espaciais

Todas as operações de simetria e de translação que podem estar presentes no arranjo interno ordenado de um cristal já foram apresentadas. Quando os 14 tipos de retículos espaciais possíveis (retículos de Bravais) são combinados com a simetria inerente às 32 classes cristalinas (os grupos pontuais

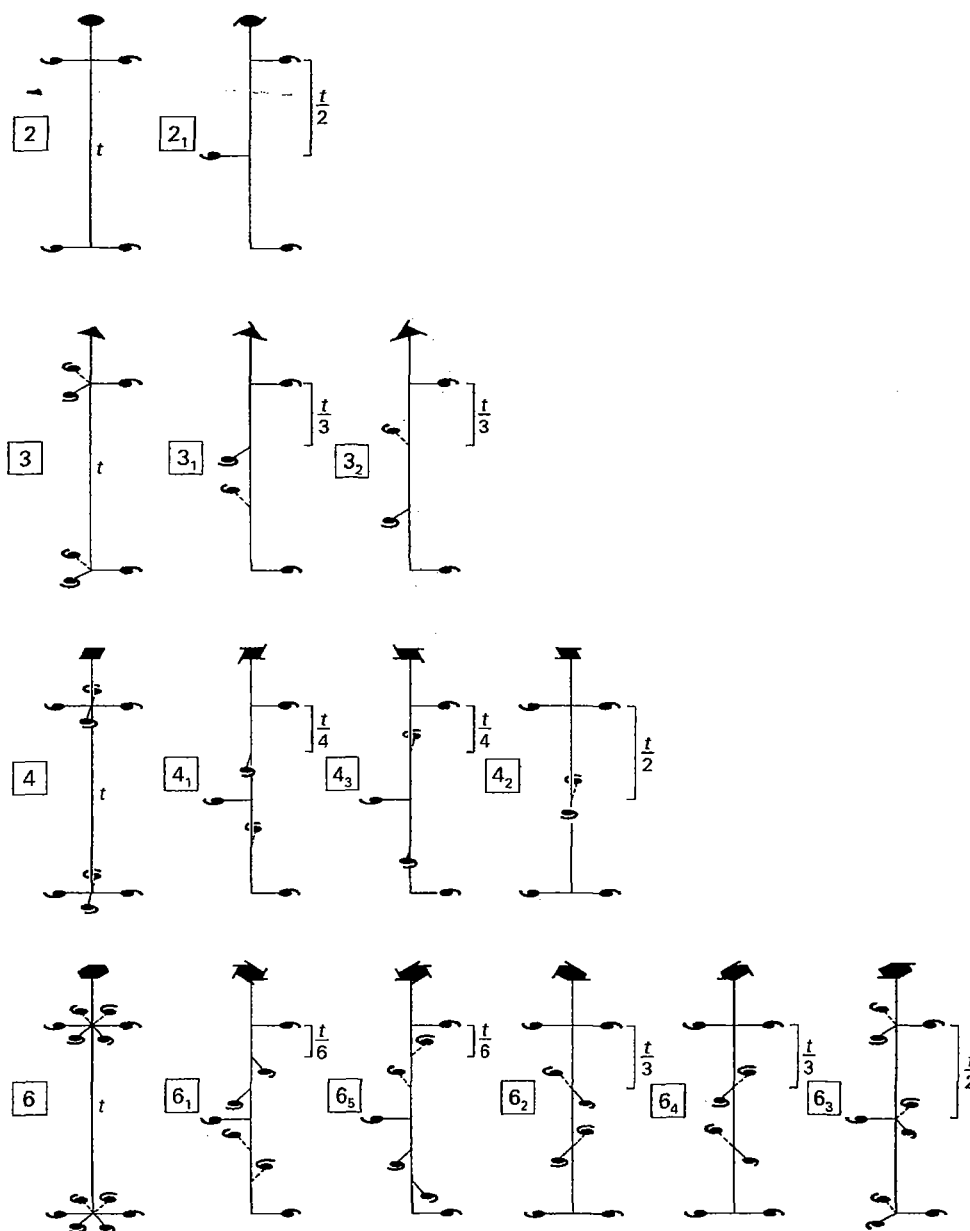



FIGURA 7.21 Repetição de motivos-unitários por eixos helicoidais para quatro diferentes simetrias rotacionais. A coluna da esquerda representa os eixos de rotação e as da direita representam eixos helicoidais diagonais. Os símbolos no topo dos eixos de rotação e helicoidais são aceitos internacionalmente. Para as projeções dessas operações helicoidais, ver a Fig. 9.40.

sem translação) e com as operações de simetria que envolvem translação (rotações helicoidais e planos de deslizamento), origina-se o conceito de **grupos espaciais**. *Os grupos espaciais representam os vários modos pelos quais motivos* (tais como átomos em cristais) *podem ser ordenados no espaço em um arranjo homogêneo* (isto é, cada motivo é equivalente a todos os outros motivos no padrão). Surpreendentemente, existem apenas 230 grupos espaciais (Tabela 7.4). As combinações de simetria sem translação são os *grupos pontuais*, enquanto os *grupos espaciais* definem simetria e translações no espaço. Se os componentes de translação nos 230 grupos espaciais forem ignorados, resultam os 32 grupos pontuais (conforme mostra a Tabela 7.4).

No final do século XIX, três estudiosos de diferentes nacionalidades e com distintos interesses deduziram o número de padrões únicos que poderiam ocorrer em arranjos tridimensionais periódicos. Foram eles: E. von Federov, um cristalógrafo russo, Arthur Schoenflies, matemático alemão, e William Barlow, um mineralogista amador inglês. A conclusão unânime dos três é que existem unicamente 230 arranjos tridimensionais, conhecidos como os *230 grupos espaciais*.

Os *grupos espaciais* têm as seguintes características: (1) são baseados em 1 dos 14 retículos de Bravais que seja compatível com um grupo pontual específico; e (2) são isogônicos com um dos 32 grupos pontuais. Ou seja, o eixo de rotação (p.ex. 6) e o eixo helicoidal (p. ex., 6_1, 6_5) têm o mesmo ângulo rotacional (isto é, 60° em uma rotação senária ou eixo helicoidal senário). Isso significa que os eixos helicoidais 6_1, 6_2, 6_3, 6_4 e 6_5 são isogônicos com o eixo de rotação 6. Em outras palavras, *o grupo pontual é o resíduo sem translação de uma família de grupos espaciais isogônicos possíveis.*

Os símbolos usados para grupos espaciais específicos são similares àqueles usados nos grupos pontuais (discutidos no

TABELA 7.4 Os 230 grupos espaciais e as 32 classes de cristais (grupos pontuais) isogônicos. Os símbolos dos grupos espaciais não estão abreviados, em geral*

Classe cristalina	Grupo espacial
1	$P1$
$\bar{1}$	$P\bar{1}$
2	$P2,\ P2_1,\ C2$
m	$Pm,\ Pc,\ Cm,\ Cc$
$2/m$	$P2/m,\ P2_1/m,\ C2/m,\ P2/c,\ P2_1/c,\ C2/c$
222	$P222,\ P222_1,\ P2_12_12,\ P2_12_12_1,\ C222_1,\ C222,\ F222,\ I222,\ I2_12_12_1$
$mm2$	$Pmm2,\ Pmc2_1,\ Pcc2,\ Pma2,\ Pca2_1,\ Pnc2,\ Pmn2_1,\ Pba2,\ Pna2_1,\ Pnn2,\ Cmm2,\ Cmc2_1,\ Ccc2,\ Amm2,\ Abm2,\ Ama2,\ Aba2,\ Fmmc,\ Fdd2,\ Imm2,\ Iba2,\ Ima2$
$2/m2/m2/m$	$P2/m2/m2/m,\ P2/n2/n2/n,\ P2/c2/c2/m,\ P2/b2/a2/n,\ P2_1/m2/m2/a,\ P2/n2_1/n2/a,\ P2/m2/n2_1/a,\ P2_1/c2/c2/a,\ P2_1/b2_1/a2/m,\ P2_1/c2_1/c2/n,\ P2/b2_1/c2_1/m,\ P2_1/n2_1/n2/m,\ P2_1/m2_1/m2/n,\ P2_1/b2/c2_1/n,\ P2_1/b2_1/c2_1/a,\ P2_1/n2_1/m2_1/a,\ C2/m2/c2/m,\ C2/m2/c2_1/a,\ C2/m2/m2/m,\ C2/c2/c2/m,\ C2/m2/m2/a,\ C2/c2/c2/a,\ F2/m2/m2/m,\ F2/d2/d2/d,\ I2/m2/m2/m,\ I2/b2/a2/m,\ I2/b2/c2/a,\ I2/m2/m2/a$
4	$P4,\ P4_1,\ P4_2,\ P4_3,\ I4,\ I4_1$
$\bar{4}$	$P\bar{4},\ I\bar{4}$
$4/m$	$P4/m,\ P4_2/m,\ P4/n,\ P4_2/n,\ I4/m,\ I4_1/a$
422	$P422,\ P42_12,\ P4_122,\ P4_12_12,\ P4_222,\ P4_22_12,\ P4_322,\ P4_32_12,\ I422,\ I4_122$
$4/mm$	$P4/mm,\ P4bm,\ P4_2cm,\ P4_2nm,\ P4cc,\ P4nc,\ P4_2mc,\ P4_2bc,\ I4mm,\ I4cm,\ I4_1md,\ I4_1cd$
$\bar{4}2m$	$P\bar{4}2m,\ P\bar{4}2c,\ P\bar{4}2_1m,\ P\bar{4}2_1c,\ P\bar{4}m2,\ P\bar{4}c2,\ P\bar{4}b2,\ P\bar{4}n2,\ I\bar{4}m2,\ I\bar{4}c2,\ I\bar{4}2m,\ I\bar{4}2d$
$4/m2/m2/m$	$P4/m2/m2/m,\ P4/m2/c2/c,\ P4/n2/b2/m,\ P4/n2/n2/c,\ P4/m2_1/b2/m,\ P4/m2_1/n2/c,\ P4/n2_1/m2/m,\ P4/n2_1/c2/c,\ P4_1/m2/m2/c,\ P4_2/m2/c2/m,\ P4_2/n2/b2/c,\ P4_2/n2/n2/m,\ P4_2/m2_1/b2/c,\ P4_2/m2_1/n2/m,\ P4_1/n2_1/m2/c,\ P4_2/n2_1/c2/m,\ I4/m2/m2/m,\ I4/m2/c2/m,\ I4_1/a2/m2/d,\ I4_1/a2/c2/d$
3	$P3,\ P3_1,\ P3_2,\ R3$
$\bar{3}$	$P\bar{3},\ R\bar{3}$
32	$P312,\ P321,\ P3_112,\ P3_121,\ P3_212,\ P3_221,\ R32$
$3m$	$P3m1,\ P31m,\ P3c1,\ P31c,\ R3m,\ R3c$
$\bar{3}2/m$	$P\bar{3}1m\ P\bar{3}1c\ P\bar{3}m1\ P\bar{3}c1\ R\bar{3}m\ R\bar{3}c$
6	$P6,\ P6_1,\ P6_5,\ P6_2,\ P6_4,\ P6_3$
$\bar{6}$	$P\bar{6}$
$6/m$	$P6/m,\ P6_3/m$
622	$P622,\ P6_122,\ P6_522,\ P6_222,\ P6_422,\ P6_322$
$6mm$	$P6mm,\ P6cc,\ P6_3cm,\ P6_3mc$
$\bar{6}m2$	$P\bar{6}m2\ P\bar{6}c2\ P\bar{6}2m\ P\bar{6}2c$
$6/m2/m2/m$	$P6/m2/m2/m,\ P6/m2/c2/c,\ P6_3/m2/c2/m,\ P6_2/m2/m2/c$
23	$P23,\ F23,\ I23,\ P2_13,\ I2_13$
$2/m\bar{3}$	$P2/m\bar{3},\ P2/n\bar{3},\ F2/m\bar{3},\ F2/d\bar{3},\ I2/m\bar{3},\ P2_1/a\bar{3},\ I2_1/a\bar{3}$
432	$P432,\ P4_232,\ F432,\ F4_132,\ I432,\ P4_332,\ P4_132,\ I4_132$
$\bar{4}3m$	$P\bar{4}3m,\ F\bar{4}3m,\ I\bar{4}3m,\ P\bar{4}3n,\ F\bar{4}3c,\ I\bar{4}3d$
$4/m\bar{3}2/m$	$P4/m\bar{3}2/m,\ P4/n\bar{3}2/n,\ P4_2/m\bar{3}2/n,\ P4_2/n\bar{3}2/m,\ F4/m\bar{3}2/m,\ F4/m\bar{3}2/c,\ F4_1/d\bar{3}2/m,\ F4_1/d\bar{3}2/c,\ I4/m\bar{3}2/m,\ I4_1/a\bar{3}2/d$

* A partir de *International Tables for Crystallography*. 1983. v. A. T. Han, ed: *Space group symmetry*. International Union of Crystallography, Reidel Publ. Co.

Capítulo 6), mas com a adição de componentes translacionais. Uma designação específica de um grupo pontual (sem translação) consiste em uma série de elementos de simetria, como em $2/m\ 2/m\ 2/m$ (ver o Capítulo 6). Para cada um dos elementos de simetria de grupos pontuais específicos, há um elemento de grupo espacial possível. Ou seja, no lugar de dois planos especulares, sendo um deles perpendicular ao primeiro eixo de rotação binário, e o outro perpendicular ao segundo eixo de rotação binário, pode haver planos de deslizamento. Nesse caso, o símbolo para plano especular (m) seria substituído pelo símbolo para o deslizamento apropriado, tal como $2/b\ 2/a\ 2/m$. Se houver eixos helicoidais presentes, o símbolo para cada eixo helicoidal substituiria o correspondente eixo rotacional sem translação, tal como $2_1/\ b2_1/c2_1/a$. Além disso, o símbolo do grupo espacial é precedido por um símbolo que designa o tipo geral de retículo (P, A, B, C, I, F ou R). O símbolo completo para um grupo espacial isogônico com $2/m\ 2/m\ 2/m$ poderia ser $I\ 2/b\ 2/a\ 2/m$. Outro exemplo de grupo espacial isogônico com $2/m\ 2/m\ 2/m$ seria $P2_1/\ b2_1/c\,2_1/a$. Esse grupo contém eixos helicoidais com ½ t em lugar dos dois eixos de rotação binários (para todos os grupos isogônicos com $2/m\ 2/m\ 2/m$, ver a Tabela 7.4).

Em um exame da Tabela 7.4, pode-se facilmente verificar a relação isogônica entre a coluna "Classe cristalina" e a correspondente coluna "Grupo espacial". Isso também ilustra a facilidade com que um símbolo de um grupo espacial pode ser reduzido ao seu grupo pontual isogônico (classe cristalina). Se simplesmente removermos os componentes translacionais

do grupo espacial, o grupo pontual tornar-se-á óbvio. Elementos translacionais estão presentes tanto no tipo de retículo quanto nos eixos helicoidais e nos planos de deslizamento. Se esses elementos translacionais forem removidos e substituídos pelas equivalentes operações desprovidas de translação, o resultado será o grupo pontual, que é isogônico com o grupo espacial. Por exemplo, o último grupo espacial da Tabela 7.4 é listado como $I4_1/a32/d$. Como os tipos de retículos não são refletidos nos símbolos sem translação das classes cristalinas (grupos pontuais), o tipo de retículo deve ser retirado. Os símbolos remanescentes devem tornar-se também livres de translação. Isso quer dizer que os planos de deslizamento *a* e *d* devem ser substituídos pelos planos especulares sem translação, *m*. Se os eixos helicoidais estiverem presentes, um processo similar permite fácil conversão de um grupo espacial para um grupo pontual. No caso do grupo supracitado, o eixo helicoidal (4_1) é substituído pelo eixo de rotação quaternário isogônico (4). Isso leva a uma notação de grupo pontual $4/m32/m$ do sistema isométrico. A relação entre as simetrias dos grupos pontuais e espaciais é um dos mais notáveis aspectos da notação de Hermann-Mauguin (ou internacional). Ela permite facilmente a substituição da notação de grupo espacial pela notação do grupo pontual isogônico, que é muito mais simples. Deve-se ter em mente que *a presença de translações (como em retículos, planos de deslizamento ou eixos helicoidais) não pode ser detectada morfologicamente, pois as translações envolvidas são da ordem de 1 a 10 Å.* (Vários aspectos dos grupos espaciais estão ilustrados no módulo III do CD-ROM, na Seção "3-Dimensional Order: Space Group Elements in Structures".)

Em alguns casos, os cristalógrafos utilizam os assim chamados *símbolos abreviados*. Em nossa discussão sobre grupos pontuais, foram utilizados símbolos completos, como $2/m2/m2/m$ ou $4/m2/m2/m$. O simbolismo abreviado para esses dois grupos pontuais seriam *mmm* e $4/mmm$, respectivamente (ver também a Tabela 9.1). A razão para abreviar $2/m2/m2/m$ é o entendimento de que os três planos especulares mutuamente perpendiculares intersectam-se segundo eixos binários (ver o Capítulo 6). Argumentação semelhante explica a abreviatura $4/mmm$. Por clareza, somente *símbolos completos de grupos pontuais* são utilizados. Os símbolos abreviados são geralmente utilizados na literatura. Por exemplo, um mineral com grupo pontual $4/m32/m$ pode ter seu grupo espacial descrito como $Fm3m$, pois a presença de eixos de rotação quaternários e binários está implícita. Esses símbolos abreviados são usados para a notação de grupo espacial nos cinco capítulos de mineralogia sistemática.

Outro sistema de notação de grupos espaciais pode ser encontrado na literatura, especialmente em textos mais antigos, sendo conhecido como *notação de Schoenflies*. Como essa notação não segue a lógica dos símbolos de Hermann-Mauguin, não será desenvolvida aqui. As referências ao fim do capítulo irão auxiliar o leitor a encontrar o sistema de Schoenflies.

Referências e leituras adicionais

Bloss, F.D. 1994. *Crystallography and crystal chemistry: An introduction.* Reimpressão do texto original de 1971 pela Mineralogical Society of America, Washington, D.C.

Boisen, M.B., Jr, and G.V. Gibbs. 1990. Mathemathical crystallography. *Reviews in Mineralogy* 15, Mineralogical Society of America, Washington, D.C.

Bragg, W.L. and G.F. Claringbull. 1965. *Crystal structures of minerals.* Cornell University Press, Ithaca, New York.

Brisse, F. 1981. La symétrie bidimensionelle et le Canada. *Canadian Mineralogist* 19: 217-24 (todas as ilustrações são coloridas).

Buseck, P.R. 1997. From 2D to 3D: I. Escher drawings, crystallography, crystal chemistry and crystal "defects". In *Teaching mineralogy.* Ed. J. Brady, D. Mogk, and D. Perkins, 213 – 228. Mineralogical Society of America, Washington, D.C.

Escher, M.C. 1968. *The graphic works of M. C. Escher.* Hawthorn Books, New York.

Grunbaum, B. and G.C. Shephard, 1987. *Tilings and patterns.* W.H. Freeman and Company, New York, N.Y.

International Tables for Crystallography, 1983, Vol. A. Space group Symmetry. Editado por T. Hahn, International Union of Crystallography, D. Reidel Publishing Company, Boston.

International Tables for X-ray Crystallography, 1969, Vol. 1, Symmetry Groups. Editado por N.F.M. Henry and K. Lonsdale. International Union of Crystallography, Kynoch Press, Birmingham, England.

Klein, C. 2008. *Minerals and rocks: Exercises in crystal and mineral chemistry, crystallography, X-ray powder diffraction, mineral and rock identification, and ore mineralogy.* 3rd ed. Wiley, New York.

MacGillavry, C.H. 1976. *Fantasy and Symmetry: The Periodic Drawings of M.C. Escher.* Harry N. Abrams, New York.

Phillips, F.C. 1971. *An introduction to crystallography.* Wiley, New York.

Schattschneider, D. 2004. *M.C. Escher: Visions of symmetry.* 2nd ed. W.H. Freeman, New York.

Shubnikov, A.V. and V.A. Kopstik. 1974. *Symmetry in science and art.* Plenum Press, New York.

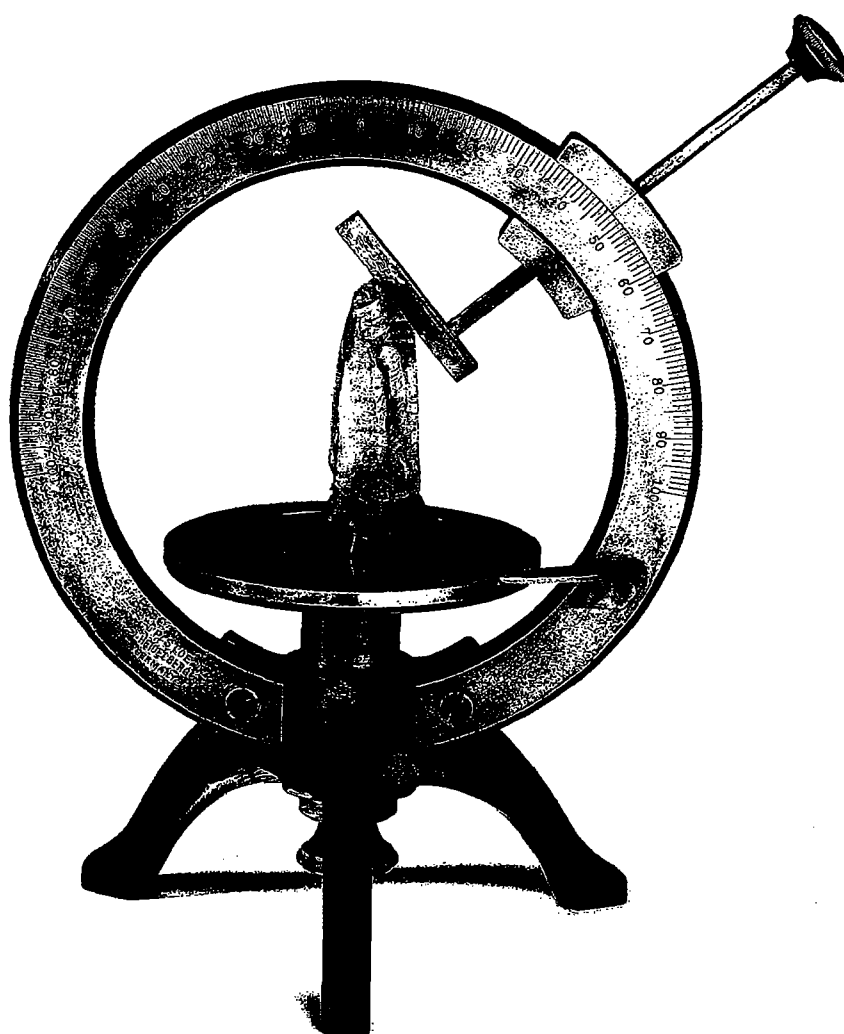
Stevens, P.S. 1991. *Handbook of regular patterns: An introduction to symmetry in two dimensions.* MIT Press, Cambridge, Massachussets.

Recursos selecionados na web

http://marie.epfl.ch/escher
http://www.kaagaard.dk/illusion/escher/wscher.htm

CAPÍTULO

8

Projeções de Cristais

Antigo goniômetro de contato, com dois círculos, baseado no desenho de 1896 de Victor Goldschmidt. O círculo horizontal permite a medida dos ângulos ϕ, e o círculo vertical mede os ângulos ρ. O cristal é de quartzo.

Os cristais são objetos tridimensionais que podem exibir diversos elementos de simetria em diferentes partes. Embora as representações de cristais sejam utilizadas para mostrar tais feições, não se pode manipular essas imagens bidimensionais para observar os cristais e sua simetria a partir de outros pontos de observação. Em vez disso, usam-se projeções cristalográficas. Esses métodos engenhosos permitem mostrar em duas dimensões a simetria completa de um cristal tridimensional e de seu grupo pontual, sem perda de informações. Este capítulo apresenta uma técnica (a projeção estereográfica) amplamente utilizada, que permite a representação da simetria do grupo pontual, juntamente com informações sobre a distribuição de faces (especificamente, de polos de faces) de um cristal. Essas técnicas também permitem medir quantitativamente aspectos geométricos dos cristais.

Os desenhos de cristais utilizados neste texto são conhecidos como **projeções clinográficas**. Constituem um tipo de desenho em perspectiva capaz de produzir uma figura semelhante a um retrato bidimensional do cristal. Essas representações são o melhor método para transmitir a aparência de um cristal, sendo geralmente mais úteis, nesse sentido, do que as fotografias.

Uma **projeção cristalográfica** é um método mais quantitativo de representar um cristal tridimensional em uma superfície plana bidimensional. Diferentes projeções são usadas para diferentes objetivos, mas cada uma delas tem algumas regras, de forma que a projeção mantém uma relação conhecida e reprodutível com o cristal. Os passos utilizados para desenvolver essas projeções serão apresentados com o objetivo de mostrar como elas podem ser utilizadas para representar a simetria dos cristais. Assim, as projeções permitem representar imagens gráficas detalhadas dos grupos de pontos.

Projeção esférica

A lei de Steno (ver o Capítulo 6) estabelece que "os ângulos entre faces equivalentes da mesma substância são constantes" independentemente de serem as faces mal formadas ou ideais. Esses ângulos são medidos entre as normais (perpendiculares) às faces do cristal. Uma representação gráfica desses ângulos e das normais às faces cristalinas revelará a simetria do cristal e, consequentemente, sua classe cristalina. Portanto, o tamanho e a forma das várias faces de um cristal *não* são importantes para a avaliação do seu conteúdo de simetria.

Para avaliar as relações angulares, será desenvolvida primeiramente uma **projeção esférica** (Fig. 8.1). Posicione um cristal com faces bem desenvolvidas no centro de uma esfera. Construa perpendiculares (polos) a essas faces de forma que elas perfurem a esfera circundante (Fig. 8.1). Esses

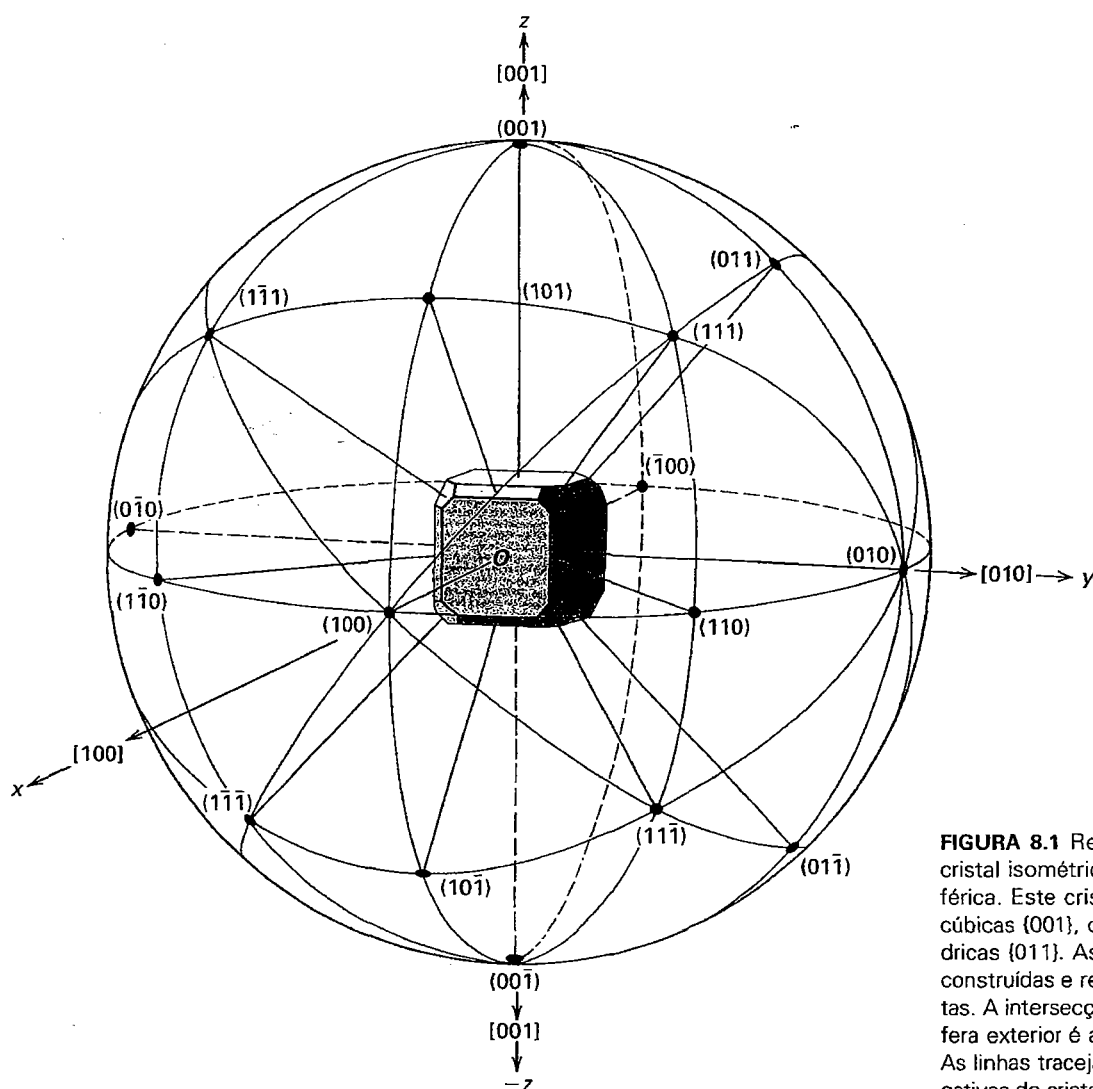



FIGURA 8.1 Representação gráfica de um cristal isométrico usando uma projeção esférica. Este cristal mostra faces de formas cúbicas {001}, octaédricas {111} e dodecaédricas {011}. As normais a essas faces são construídas e representadas como linhas retas. A intersecção de cada normal com a esfera exterior é a localização do polo da face. As linhas tracejadas indicam as direções negativas do cristal.

pontos de perfuração são os **polos das faces**. Para visualizar isso, posicione um modelo oco de cristal, com faces bem formadas, contendo, no centro da esfera, uma fonte pontual de luz forte. Isso é mostrado em um cristal isométrico na Fig. 8.1. Orifícios do diâmetro de alfinetes em cada uma das faces cristalinas permitirão que raios de luz emerjam por eles em direções perpendiculares a cada uma das faces, na Fig. 8.1. Esses raios de luz atingirão a superfície interna da esfera, marcando pontos luminosos. A construção lembra um planetário no qual o modelo cristalino, com sua fonte de luz interna e os orifícios, corresponderia ao projetor, enquanto a esfera translúcida seria o domo. Quando a posição de cada ponto de luz na esfera (mostrados como pontos pretos na Fig. 8.1) for marcada, o modelo poderá ser removido, mas o registro permanente dos *polos* nas suas faces permanecerá. Isso é mostrado para as grandes faces do cubo {001}, para as faces do octaedro {111} e para as faces dodecaédricas {011}. Cada polo de face recebe a notação dos índices de Miller (*hkl*) para a face correspondente. Essa é a *projeção esférica*.

A posição de cada polo e sua relação angular aos outros polos é descrita usando coordenadas angulares na esfera. Isso pode ser feito se definirmos um sistema coordenado com polos norte e sul (N e S), com um ponto de origem arbitrário no equador (E). A localização de qualquer ponto na esfera é especificada por meio de duas coordenadas esféricas angulares: um **ângulo polar, ρ**, medido a partir do polo norte, e um **azimute, ϕ**, medido em uma direção leste-oeste. Essas coordenadas angulares são semelhantes à localização de pontos na superfície da Terra por longitude e latitude. Por exemplo, as coordenadas angulares de longitude 74°00′ W e latitude 40°45′ N representam a locação de um ponto na cidade de Nova York (Fig. 8.2). Significa que o ângulo, medido no centro da Terra, entre o plano do equador e uma linha unindo o centro da Terra àquele ponto em Nova York é de exatamente 40°45′. O ângulo entre o meridiano de Greenwich e o meridiano que passa por Nova York, medido em direção a oeste no plano do equador, é de exatamente 74°00′. Essas relações são mostradas na Fig. 8.2.

Há uma grande diferença entre localizar pontos em uma projeção esférica e na superfície da Terra. Nesta, a latitude é medida em graus a norte ou a sul do equador, enquanto o *ângulo polar*, ρ, é medido em graus a partir do *polo norte*. O ponto onde um polo perpendicular a uma face de topo (001)

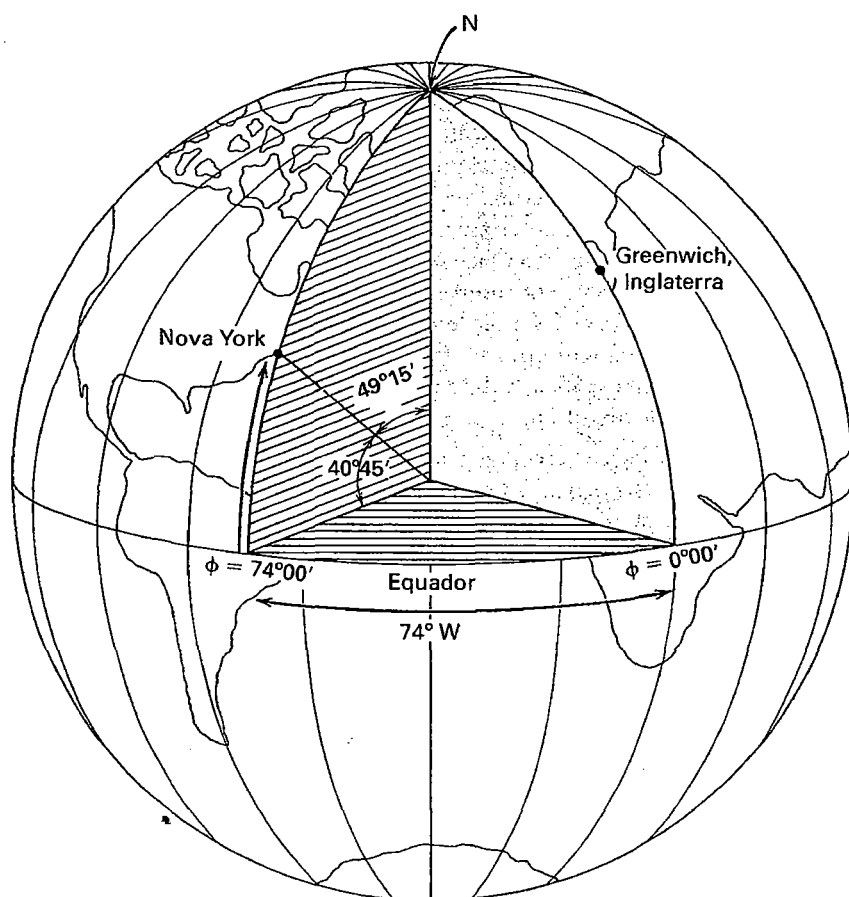



FIGURA 8.2 Latitude e longitude medidas na cidade de Nova York.

de um cristal "perfura" a esfera tem um ângulo polar $\rho = 0°$. Os pontos perfurantes de faces verticais situam-se no equador, e $\rho = 90°$. Se utilizássemos esse sistema, o ângulo ρ da cidade de Nova York seria de 49°15′.

A *longitude do cristal* (*azimute*, ϕ) do polo de uma face, em uma projeção esférica, é medida em ângulos ângulos de 0° a 180°, em sentido horário e anti-horário a partir de um meridiano inicial, análogo ao meridiano geográfico de Greenwich. Para localizar esse meridiano inicial, o cristal é orientado com a face (010) (o eixo *b*) à direita do cristal. O meridiano que passar pelo polo dessa face é tomado como zero. Para determinar a longitude de qualquer outra face do cristal, passa-se um meridiano pelo polo da face em questão, e o ângulo entre ele e o meridiano zero é designado pela letra grega ϕ. Com essas duas medidas angulares (ϕ e ρ), é possível determinar um ponto único.

Uma característica adicional dessa projeção permite a avaliação de relações geométricas entre faces cristalinas. Se qualquer plano cortar a esfera, interceptará a superfície da esfera segundo um círculo. Os círculos de máximo diâmetro serão aqueles formados por planos que passam pelo centro e que têm diâmetro igual ao da esfera. Esses são denominados de **círculos grandes**. Na Fig. 8.1, todos os círculos mostrados são círculos grandes, já que todos passam pelo centro da esfera. Todos os outros círculos formados por planos que cortam a esfera são **círculos pequenos**. Os meridianos da Terra, assim como o equador, são círculos grandes. Diferentemente, os paralelos de latitude são círculos pequenos.

Para determinar quais faces cristalinas pertencem a uma **zona**, simplesmente avalia-se quais polos de faces situam-se no mesmo círculo grande. *Todas as faces que pertencem a uma zona situam-se no mesmo círculo grande da projeção.* Na Fig. 8.1, as faces (001), (101), (100), $(10\bar{1})$ e $(00\bar{1})$ localizam-se em uma zona cujo eixo é [010]. O eixo de zona, como é chamado, é sempre perpendicular ao plano que contém os polos das faces; assim, todos os círculos verticais têm eixos de zona horizontais. Devido ao fato de que o círculo grande, no qual se localizam os polos dessas faces, passa pelos polos norte e sul da projeção, esse é denominado de *círculo grande vertical.*

A projeção estereográfica

Devido à sua natureza tridimensional, contudo, a projeção esférica, é de difícil utilização. Uma abordagem mais útil consiste em projetar a representação tridimensional em uma superfície plana de modo que as relações angulares das faces sejam preservadas, para revelar a simetria verdadeira. Isso é feito por meio da **projeção estereográfica**.

A projeção *estereográfica* consiste em projetar a metade da projeção *esférica*, normalmente o hemisfério norte, no plano equatorial da esfera (plano sombreado na Fig. 8.3). O círculo *primitivo* (círculo que delimita a projeção) é o equador. O hemisfério norte com polos de faces e o plano equatorial com os mesmos polos de faces são mostrados na Fig. 8.3. Se fosse possível ver, com os olhos no polo sul, os polos das faces cristalinas localizadas no hemisfério norte (da projeção esférica), as interseções das linhas de visada com o plano equatorial corresponderiam aos polos da projeção estereográfica. Portanto, uma projeção estereográfica é construída ao desenhar-se linhas desde o polo sul até os polos das faces localizados no hemisfério norte. Os pontos da projeção estereográfica, correspondentes aos polos de faces, são os locais onde essas linhas interceptam o plano equatorial (como na Fig. 8.3). Isso permite a representação de relações angulares em um conveniente plano bidimensional. (Várias animações ilustrando os princípios da projeção estereográfica são fornecidas no módulo II do CD-ROM na Seção "Stereographic Projection".)

Na prática, o que se deseja é marcar polos diretamente em uma projeção estereográfica. Portanto, é necessário determinar distâncias estereográficas em relação aos ângulos da projeção esférica. Para desenvolver essas relações angulares, imagine um plano vertical cortando a esfera, como mostra a Fig. 8.4. Esse será o "meridiano zero", ou plano que contém o polo de (010). Os polos norte (N) e sul (S) são os mesmos da projeção esférica e *O* é o centro do cristal projetado (como nas Figs. 8.1 e 8.3). Considere a face (011) mostrada no círculo. *OD* é a perpendicular à face (011) e *D* é o polo desta face na projeção esférica. A linha a partir do polo sul, *SD*, intercepta o plano do equador, *FG*, no ponto *D′*. Esse é o polo estereográfico de (011). O ângulo *NOD* é o ângulo ρ. Para marcar *D′* diretamente na projeção estereográfica, a distância *OD′* deve ser expressa em termos do ângulo ρ.

Como o ΔSOD é um triângulo isósceles, $\angle ODS = \angle OSD$.
$\angle ODS + \angle OSD = \angle NOD = \rho$
Portanto, $\angle OSD = \rho/2$. $OS = r$, que é o raio do círculo primitivo da projeção.
$\tan \rho/2 = OD'/r$ ou $OD' = r \tan \rho/2$

Portanto, em uma projeção estereográfica, a distância desde o centro até o polo de qualquer face é a tangente da metade de ρ daquela face multiplicada pelo raio (*r*) da projeção (Fig. 8.5). A distância obtida será expressa nas unidades usadas para medir o raio do círculo primitivo da projeção.

FIGURA 8.3 Relações entre as projeções esférica e estereográfica (para o cristal da Fig. 8.1). Os polos das faces são mostrados somente no hemisfério norte, com seus correspondentes "pontos perfurantes" projetados sobre a projeção estereográfica – o plano equatorial sombreado. *O* marca o centro do cristal, como nas Figs. 8.1 e 8.4. As linhas tracejadas que conectam os polos das faces ao polo sul são utilizados para localizar suas interseções com o plano equatorial. (Conforme Wahlstrom, E.E. 1951. *Optical crystallography*. Wiley, New York.)

FIGURA 8.4 Seção vertical através da esfera de projeção (como na Fig. 8.3) mostrando a relação entre os polos esférico e estereográfico. Ver o texto para os detalhes.

FIGURA 8.5 Localização dos ângulos ϕ e ρ de dois polos, para uma projeção estereográfica das faces cristalinas mostradas na Fig. 8.1. O "meridiano zero" é a linha que bissecta o círculo. O círculo representa o plano sombreado (equatorial) da Fig. 8.3.

Também é necessário determinar a *longitude* do polo, ou seja, o ângulo ϕ. Como o ângulo é medido no plano do equador, que é também o plano da projeção estereográfica, pode ser marcado diretamente no círculo primitivo com um transferidor circular. Primeiramente, fixa-se o "meridiano zero", marcando um ponto no círculo primitivo para representar o polo de (010) e desenha-se uma linha reta unindo este ponto ao centro da projeção (Fig. 8.5). Colocando a aresta do transferidor nesta linha, com o ponto central posicionado no centro da projeção, marca-se o ângulo ϕ. A linha construída desde o centro da projeção até esse ponto contém todos os possíveis polos de faces com o ângulo ϕ especificado. Os ângulos ϕ positivos estão em sentido horário a partir de (010); os ângulos ϕ negativos estão em sentido anti-horário, como mostra a Fig. 8.5.

Para plotar o polo de uma face com ângulos ϕ e ρ específicos, é também necessário encontrar a tangente natural da metade de ρ, que será multiplicada pelo raio (r) da projeção, sendo a distância resultante marcada na linha ϕ. Embora o raio da projeção possa ser livremente escolhido, geralmente usa-se um raio de 10 cm, o que é suficientemente grande para dar precisão, mas que não é incômodo, além de simplificar o cálculo. Com um raio de 10 cm, é necessário apenas procurar a tangente natural, mover a vírgula uma casa para a direita e marcar o resultado, expresso em centímetros, a partir do centro da projeção.

Quando os polos das faces cristalinas são marcados estereograficamente como foi explicado acima, suas relações de simetria ficam aparentes (Fig. 8.6). Na projeção esférica, os *loci* de polos das faces que se encontram em uma zona de um cristal situam-se em um círculo grande. Quando projetados estereograficamente, os círculos grandes verticais tornam-se diâmetros da projeção; todos os outros círculos grandes são projetados como arcos de círculos cuja corda é o o diâmetro. O caso limitante de tais círculos grandes é o primitivo da projeção, um círculo grande comum a ambas as projeções, esférica e estereográfica. Os polos das faces verticais situam-se no primitivo, e dessa forma são projetados sem distorção angular.

A rede estereográfica e a mecânica de plotar pontos

Tanto a medida quanto a marcação de ângulos na projeção estereográfica são grandemente simplificados usando um modelo do sistema coordenado projetado: **a rede estereográfica**. Esse tipo de rede é também denominado rede de Wulff, tendo recebido esse nome devido a G.V. Wulff, um cristalógrafo russo (1863 – 1925). Usando essa rede, não há necessidade de um transferidor ou de uma calculadora para marcar pontos. A *rede estereográfica* é o resultado de um sistema coordenado em uma esfera, com círculos de igual longitude (círculos grandes) e de igual latitude (círculos pequenos). A técnica utilizada é a projeção estereográfica (como na Fig. 8.3). Tanto os grandes como os círculos pequenos são desenhados na rede em intervalos de 1° ou 2°, conforme a Fig. 8.7 (a rede dessa figura tem um raio de 5 cm, e uma rede com raio de 10 cm é reproduzida nas páginas finais deste livro.

Os princípios básicos da marcação de pontos em uma rede estereográfica são descritos adiante. Na prática, é mais

FIGURA 8.6 Projeção estereográfica das faces de um cristal isométrico. Esse diagrama circular é o mesmo que o plano equatorial da Fig. 8.3. Animações mais amplas do procedimento de projeção são mostradas no módulo II do CD ROM, na Seção "Crystallography: Stereographic Projection".

conveniente utilizar uma rede com raio de 10 cm. A rede com raio de 10 cm (ver no final deste livro) pode ser fotocopiada e colada em uma cartolina fina, o que a estabilizará e permitirá sua preservação. Os pontos reais são geralmente marcados em uma folha de papel transparente colocada sobre a rede. Depois de montada, seu centro exato pode ser fixado, por trás, com uma tachinha. A ponta da tachinha servirá como um eixo em torno do qual a folha de papel transparente poderá ser girada sobre a rede (Fig. 8.8a). O usuário deve traçar na folha transparente o círculo mais externo (primitivo), bem como as direções E-W e N-S. O extremo leste da linha E-W deve ser marcado como $\phi = 0°$, o extremo sul da linha N-S como $\phi = 90°$ e a extremidade norte dessa mesma linha como $\phi = -90°$ (Fig. 8.8a). Isso permite que os ângulos ϕ sejam marcados diretamente no círculo primitivo em sentido horário (+) ou anti-horário (−).

O ângulo ρ pode ser diretamente marcado apenas nos dois círculos grandes verticais, que são as direções N-S e E-W que se cruzam no centro da projeção. Somente essas duas direções têm as divisões necessárias para a marcação direta de ângulos ρ. O ângulo ρ de qualquer face projetada no centro da projeção (no local da tachinha) é igual a 0°. Qualquer face situada no perímetro externo do círculo primitivo tem $\rho = 90°$. Portanto, qualquer ângulo ρ entre 0° e 90° será marcado para fora, a partir do centro da projeção, nas direções E-W ou N-S. Para qualquer combinação de ângulos ϕ e ρ na qual o ângulo ϕ não seja nem 0° nem 90°, e na qual o ângulo ρ também seja diferente de 0° e de 90°, a folha transparente deve ser girada em torno do centro até que a direção ϕ do plano em questão coincida com a direção N-S ou E-W. Somente então o ângulo ρ do plano poderá ser marcado.

Um exemplo seria uma face cristalina onde $\phi = 30°$ e $\rho = 60°$. Posiciona-se a folha transparente de forma que o mesmo esteja alinhado com as direções N-S e E-W (Fig. 8.8a). Como $\phi = 30°$, isto é, positivo, o ângulo pode ser contado em sentido horário, em uma direção posicionada a 30° da linha E-W. Marca-se esse ponto na circunferência com um traço localizado a $\phi = 30°$, posição correspondente ao ângulo ϕ do polo daquele plano (Fig. 8.8b). Para determinar a posição de ρ, gira-se o traço que corresponde a $\phi = 30°$ até que ele coincida com a linha E-W ou N-S. Conta-se então 60° a partir do centro da rede estereográfica para fora, ao longo da linha coincidente; o ângulo $\rho = 60°$ é marcado diretamente, utilizando-se para tanto as graduações disponíveis na rede estereográfica subjacente (Fig. 8.8c). Essa será a posição do polo de uma face com $\phi = 30°$ e $\rho = 60°$.

Medindo ângulos em cristais

Em vez de medir ângulos ϕ e ρ, geralmente medem-se ângulos interfaciais. Para obter uma medida angular cuidadosa, utilizam-se *goniômetros*. Para um trabalho mais preciso, é necessário o uso de um *goniômetro de reflexão* (ver um exemplo de goniômetro antigo na Fig. 1.13d). Um cristal montado nesse instrumento pode ser girado em torno de um eixo de zona e suas faces refletirão um raio de luz colimado, que será transmitido até o olho através de um telescópio. O ângulo pelo qual o cristal deve ser girado para lançar sucessivos raios de luz a partir de

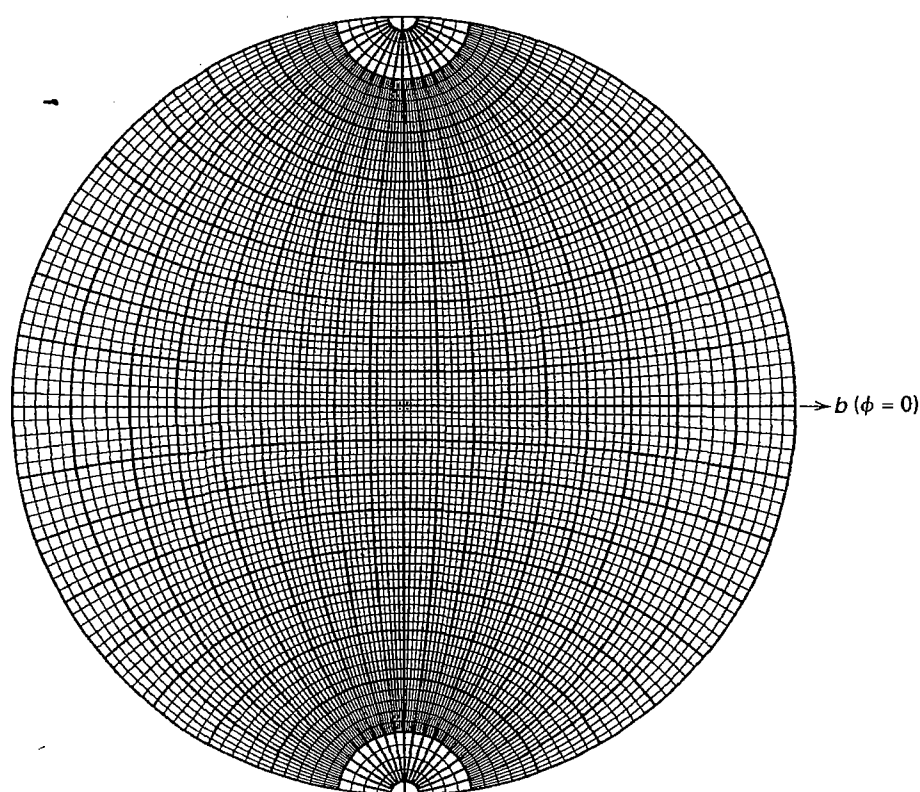



FIGURA 8.7 Rede estereográfica (de Wulff) utilizada para simplificar a marcação estereográfica de faces cristalinas. O raio é de 5 cm, com círculos grandes e pequenos a intervalos de 2°. Ver no fim do livro uma rede estereográfica com raio de 10 cm.

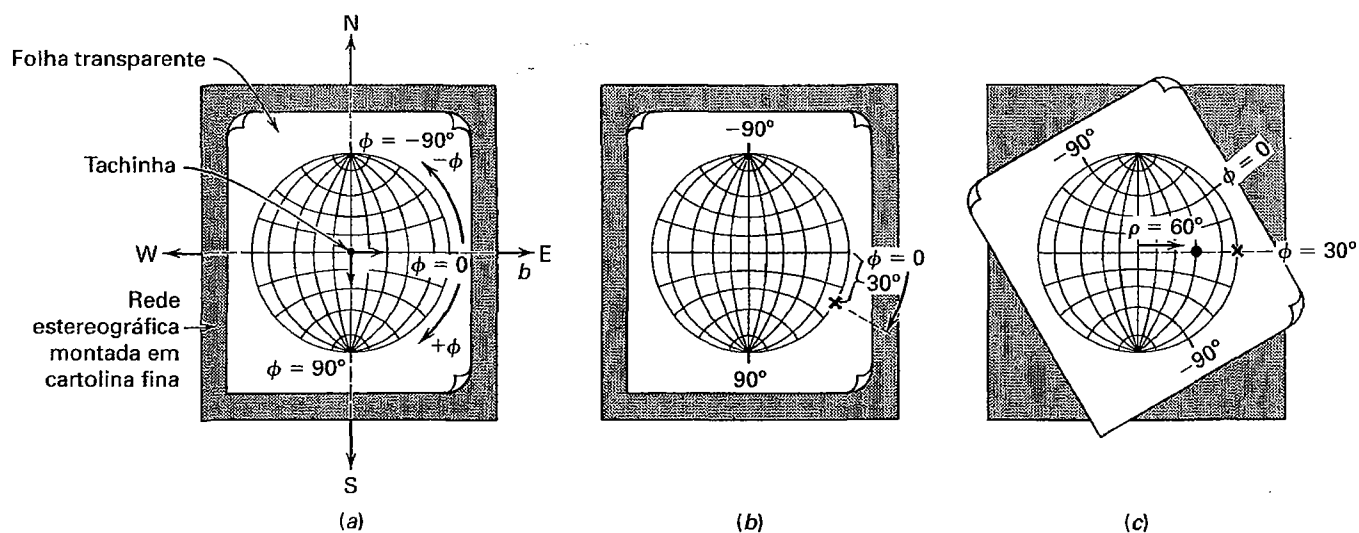



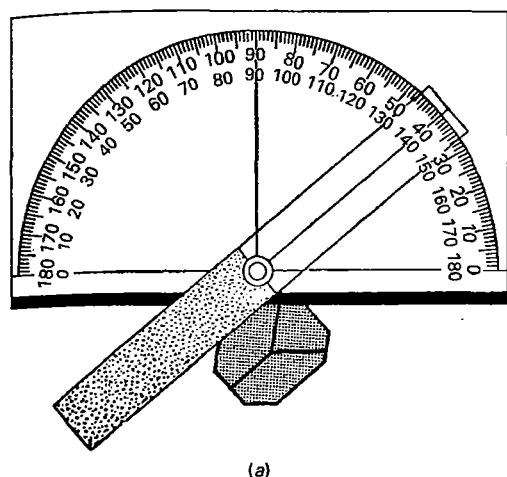
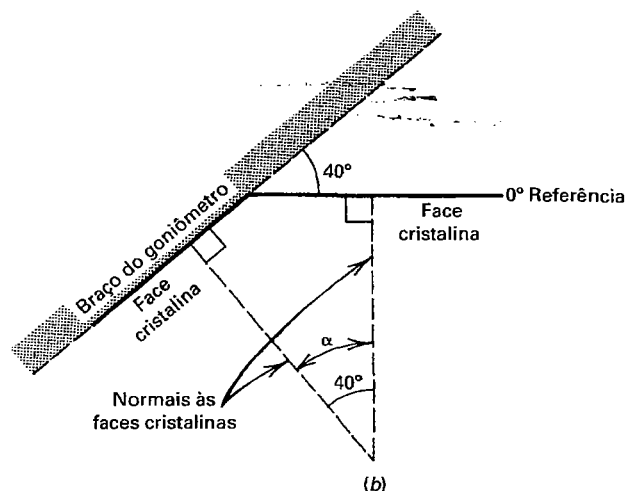
FIGURA 8.8 (a) Ilustração do uso da rede esterográfica, montada em cartolina fina, perfurada no centro por uma tachinha pregada no verso e contendo uma folha transparente sobreposta. Antes da marcação, devem ser posicionados na folha transparente o círculo primitivo, as localizações de $\phi = 0°$, $\phi = 90°$ e de $\phi = -90°$, para manter a orientação adequada. (b) Para projetar o polo de um plano com $\phi = 30°$ e $\rho = 60°$, o ângulo $\phi = 30°$ é marcado (*x*) no primitivo em sentido horário a partir de $\phi = 0°$. (c) A direção de $\phi = 30°$ foi girada para coincidir com a direção E-W e o ângulo $\rho = 60°$ pode ser medido diretamente ao longo do círculo grande vertical. O ponto preto é o polo de uma face cristalina com $\phi = 30°$ e $\rho = 60°$.

(a)

(b)

FIGURA 8.9 Goniômetro de contato para medir ângulos entre faces cristalinas em amostras de cristais com dimensões equivalentes a amostras de mão. (b) Ampliação esquemática de (a) mostrando a medição do ângulo interno α, que poderia ser φ ou ρ a depender da orientação do goniômetro com relação ao cristal.

duas faces adjacentes através do telescópio determina o ângulo entre as faces. Um instrumento mais simples, utilizado para trabalhos aproximados com cristais maiores, é o *goniômetro de contato* (Fig. 8.9a). Para usar o goniômetro de contato, é imperativo que o plano determinado pelos dois braços do goniômetro esteja exatamente ortogonal à aresta formada pela intersecção dos planos das duas faces que estão sendo medidas.* Fica claro, na construção da Fig. 8.9b, que o ângulo medido é aquele entre os polos das faces cristalinas, o *ângulo interno*. Assim, na Fig. 8.9a, o ângulo a ser lido é 40°, não 140°.

Os ângulos interfaciais comumente medidos são aqueles em relação às faces (010) ou (001) do cristal (se estas estiverem presentes no cristal). Os ângulos interfaciais medidos com um goniômetro de contato, ou os ângulos φ e ρ disponíveis na literatura, podem ser marcados diretamente com o auxílio de uma rede estereográfica.

Seguem-se exemplos da marcação de polos de faces de dois tipos de cristais: (1) de um cristal ortorrômbico no qual as três direções axiais (*a*, *b* e *c*) estão a 90° entre si e (2) de um cristal monoclínico onde duas das três orientações cristalográficas não são ortogonais (≠ 90°).

Projeção de um cristal ortorrômbico

Nesse exemplo, são utilizados a simetria e os ângulos interfaciais do mineral anglesita, $PbSO_4$ (Fig. 8.10a). Os ângulos φ e ρ das faces cristalinas situadas no primeiro quadrante são fornecidos (Fig. 8.10b).

* N. de R.T.: Na Fig. 8.9b, o plano formado pelos dois braços do goniômetro é representado pela folha da página. Assim, a figura esquematiza a seção resultante, onde a aresta entre as faces que estão sendo medidas é ortogonal à página e está representada pelo vértice das duas linhas que indicam as faces cristalinas.

Para marcar os polos destas faces na projeção estereográfica, comece por orientar a rede estereográfica: marque os círculos verticais N-S, E-W e desenhe o primitivo. Então, como em todas as projeções, marque (010), a face *b*. O polo dessa face deve ser posicionado no primitivo em 0°. A seguir, marque os ângulos φ. Os ângulos interfaciais $b \wedge n = 32\frac{1}{2}°$ e $b \wedge m = 52°$ podem ser marcados diretamente (em sentido anti-horário a partir de 0°) como ângulos no primitivo. Como os seus ângulos ρ são de 90° (*caem no primitivo*), *não são necessárias* marcações adicionais. A face *c* é (001); ela faz um ângulo de 90° com *b*, e seu polo deve ser localizado no centro da projeção (onde ρ = 0°). A face *o* tem um ângulo φ de 0° e está na mesma zona que as faces *c* e *b*. Seu ângulo ρ, $c \wedge o = 52°$, pode ser medido diretamente e marcado ao longo do círculo grande. A face *d* situa-se em uma zona vertical a 90° da zona *c*, *o* e *b* e tem φ = 90°. Portanto, ρ, ou $c \wedge d = 39\frac{1}{2}°$, pode ser marcado ao longo do círculo vertical da rede, contando-se do centro para fora.

O polo de uma face *y* não pode ser marcado diretamente, mas os ângulos $b \wedge y = 45°$ e $c \wedge y = 57°$ podem ser utilizados. Para posicionar este polo, a projeção é girada 90° (até a direção N-S) de forma que *b* fique sobre o raio dos círculos pequenos da rede, e um traçado do círculo de 45° é marcado (Fig. 8.10c). Esse círculo pequeno é o *locus* de todos os pólos a 45° de *b*. O *locus* de $c \wedge y = 57°$ é também um círculo, posicionado a 57° em direção à borda, centrado no polo de (001), o centro da projeção estereográfica. Esse círculo é de colatitude (ou de ângulo polar como na projeção esférica) e pode ser desenhado com muita facilidade com um compasso, após medirmos a abertura do compasso ao longo da direção E-W da rede estereográfica em ρ = 57°, por exemplo. O ponto onde os dois círculos se interceptam (onde o círculo de 57° cruza com o círculo pequeno de $b \wedge y = 45°$) marca o local do polo de *y* (Fig. 8.10c).

	φ	ρ
c(001)	———	0°
b(010)	0°	90°
n(110)	32½°	90°
m(210)	52°	90°
o(011)	0°	52°
d(101)	90°	39½°
y(111)		57°
y(111)	ângulo *b* ∧ *y* = 45°	

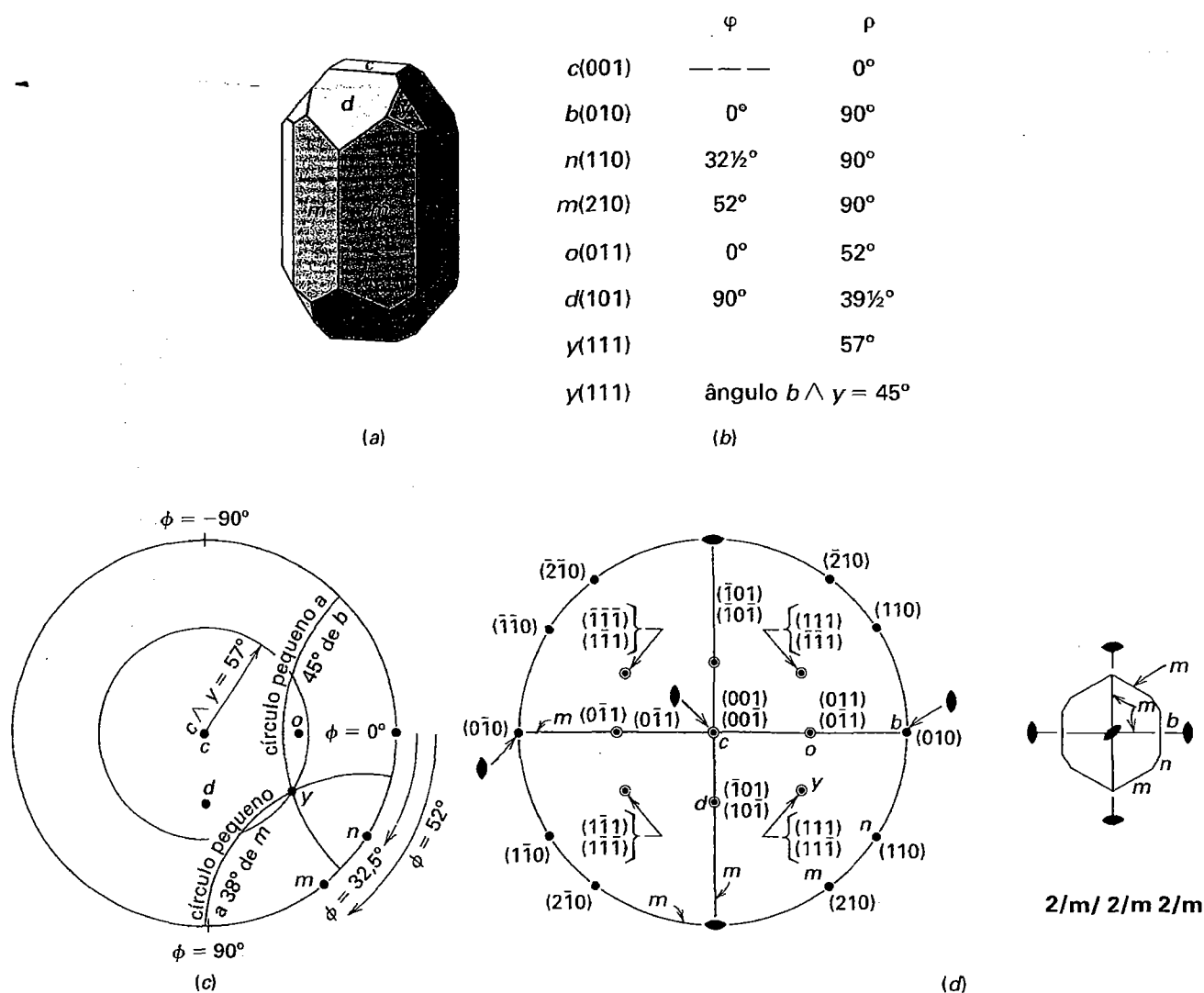



FIGURA 8.10 (a) Um cristal do mineral ortorrômbico anglesita, com simetria 2/*m*2/*m*2/*m*. As faces que pertencem à mesma forma são designadas com a mesma letra. (b) Listagem dos ângulos ϕ e ρ das faces do cristal de anglesita mostrado em (a), compiladas da literatura e medidas originalmente com o goniômetro de reflexão (ver a Fig. 1.13d). (c) Uma projeção estereográfica das faces no quadrante positivo do mineral anglesita. (d) A localização dos polos de faces, com seus índices de Miller, bem como dos elementos de simetria consistentes com as posições dos polos das faces. Uma seção transversal horizontal do cristal de (a) é também mostrada.

Para verificar essa posição, mede-se o ângulo *m* ∧ *y* = 38°. Isso pode ser feito facilmente se marcarmos o polo de *m* na posição ϕ = 90° (extremidade sul) da rede estereográfica e lermos a diferença angular entre *m* e *y* ao longo de um dos círculos grandes inclinados. Na verdade, pode-se traçar um círculo pequeno com *m* em um ângulo ϕ = 90°, que interceptará o polo de *y* (ver a Fig. 8.10c). Agora que o polo de *y* foi marcado, seus ângulos ϕ e ρ poderão ser lidos diretamente a partir da rede estereográfica. O valor de ϕ é 32,5° e o valor de ρ é 57° (Fig. 8.10c).

A Figura 8.10d mostra a posição de *todas* as faces do cristal de anglesita mostrado na Fig. 8.10a. São representadas as faces posicionadas no quadrante superior, positivo, da projeção estereográfica (marcadas como pontos cheios), como na Fig. 8.10c, além de todas as outras faces (sendo que aquelas posicionadas na direção negativa de c foram representadas como círculos vazados). A distribuição desses polos de faces é consistente com a combinação de elementos de simetria 2/*m*2/*m*2/*m*. Há três eixos binários a 90° entre si, além de 3 planos especulares que se interceptam no centro da projeção estereográfica. Dois

desses espelhos têm posição vertical, nas direções N-S e E-W. O terceiro espelho é paralelo à página, no plano do círculo primitivo. Assim, a simetria geral de um cristal é expressa pela marcação dos polos das suas faces cristalinas.

Projeção de um cristal monoclínico

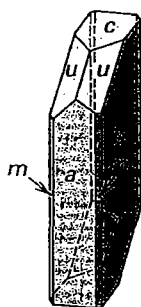
A marcação dos eixos cristalográficos de um cristal monoclínico é menos direta do que no caso de cristais ortorrômbicos, pois nem todos os eixos cristalográficos formam ângulos de 90° entre si. Neste texto, o eixo de rotação binário nos cristais monoclínicos está posicionado em uma direção horizontal, E-W, segundo o eixo *b*. Essa orientação é conhecida como "segundo posicionamento" (no "primeiro posicionamento", o eixo binário é vertical). Isso significa que um possível plano especular (como em 2/*m*), perpendicular ao eixo binário, fica em posição vertical. Se o cristal monoclínico mostra um hábito alongado, opta-se por considerar que a direção de alongamento é paralela ao eixo *c*. Se houver um plano inclinado proeminente, como a face *c* na Fig. 8.11a, considera-se que o eixo *a* é paralelo a este, fazendo ângulo reto com *b*.

Um exemplo de cristal monoclínico é o diopsídio, $CaMg_2Si_2O_6$ (mostrado na Fig. 8.11a). Ele está orientado com o plano especular na vertical, o eixo binário paralelo ao eixo *b* (horizontal, em uma direção E-W) e com *a* inclinado para baixo e para frente. Uma seção transversal vertical (Fig. 8.11c) mostra o eixo *c* paralelo ao alongamento do cristal e o eixo *a* paralelo às faces *c* inclinadas (001) e (00$\bar{1}$). Os ângulos interfaciais relevantes, medidos no cristal representado na Fig. 8.11a, são listados na Fig. 8.11b. O ângulo interfacial *c* ∧ *a* [(001) ∧ (100)] = 74° é mostrado na seção transversal do cristal (Fig. 8.11c). O ângulo não ortogonal (β) entre os dois eixos cristalográficos *a* e *c* = 106°. Nas descrições de minerais monoclínicos deste texto, o ângulo entre os eixos cristalográficos *a* e *c*, conhecido como ângulo β, é escolhido de forma a nunca ser igual a 90°. Devido à presença desse ângulo não ortogonal entre as direções axiais *a* e *c*, a localização de um desses dois eixos será diferente daquela que é observada, por exemplo, na projeção estereográfica de um cristal ortorrômbico (Fig. 8.10). Para ajudar a esclarecer o assunto, a porção superior do cristal de diopsídio é desenhada e circundada pela esfera da projeção esférica na Fig. 8.11d. Essa figura mostra que o polo de (001) não é coincidente com o ponto perfurante da extremidade (+) do eixo *c*. Da mesma forma, o polo de (100) não coincide com o ponto perfurante da extremidade (+) do eixo *a*. O eixo *b* posiciona-se em um círculo grande E-W.

Uma seção transversal paralela ao plano *a-c* (vertical) do cristal na projeção esférica é mostrada na Fig. 8.11e, onde as relações angulares mostradas são idênticas àquelas da Fig. 8.11c. Nessa seção transversal, é importante notar a posição inclinada do eixo *a*. Somente a extremidade (−) do eixo *a* está acima do traço da projeção estereográfica (o diâmetro horizontal desta figura); a extremidade (+) está abaixo dele. Quando as extremidades do eixo *a* são projetadas na projeção estereográfica, a extremidade (−) se projetará como indicado na Fig. 8.11e. Seu ponto perfurante estará posicionado a 16° (106°-90°) para dentro, em relação ao círculo primitivo; sua projeção é indicada como um ponto opaco (porque é o hemisfério norte) na Fig. 8.11f. A extremidade (+) do eixo *a* localiza-se abaixo do traço da projeção estereográfica e deve ser projetada para cima. O ponto em que ela perfura a projeção esférica é indicado como um círculo vazado a 16° para dentro do primitivo. Isso também é mostrado na Fig. 8.11f.

Uma vez que os eixos *a* e *c* tenham sido posicionados, os polos das várias faces podem ser marcados. Todos aqueles da zona vertical (‖ ao eixo *c*) poderão ser marcados no perímetro da rede estereográfica; estes são: *b*, *m* e *a*.

O ângulo interfacial *c* ∧ *a* [(001) ∧ (100) = 74°] implica que o polo da face (001) está afastado de 16° (90°-74°) do ponto perfurante do eixo *c*, em direção ao sul ao longo do círculo grande vertical N-S. Isso é mostrado na Fig. 8.11f. Os únicos polos que restam ser posicionados são aqueles das duas faces inclinadas *u*, que são orientadas simetricamente em relação ao plano *a-c* (o plano especular). O ângulo interfacial *c* ∧ *u* = 34°. Esse ângulo pode ser marcado em relação a *c* (001) depois que o polo *c* tenha sido movido para o círculo grande vertical E-W. O ângulo de 34° entre *c* e *u* pode agora ser marcado, pois esses dois pólos de faces localizam-se na mesma zona; isto é, ambos estão posicionados no mesmo círculo grande. Nesse caso, o círculo grande que passa por *c* e *u* está inclinado 16° em relação à vertical. Dois desses círculos grandes inclinados são representados com linhas contínuas na Fig. 8.11f. Após marcar ambos os polos das duas faces *u* no hemisfério superior, pode-se verificar o ângulo interfacial *u* ∧ *u* (conforme fornecido na Fig. 8.11b). As faces *b*, *u*, *u* e *b* posicionam-se na mesma zona. Sendo assim, os polos destas quatro faces jazem no mesmo círculo grande (inclinado). Nesse círculo (linha contínua na Fig. 8.11g), o ângulo interfacial de 48° (conforme a Fig. 8.11b) pode ser medido. O ângulo interfacial *c* ∧ *m* = 79° pode ser verificado da mesma forma: as faces *m*, *c* e *m* posicionam-se na mesma zona; assim, seus polos estão sobre o mesmo círculo grande inclinado.

Todos os polos de faces do cristal de diopsídio foram marcados na Fig. 8.11h, e um índice de Miller é atribuído a cada um deles. Os elementos de simetria compatíveis com a distribuição dos polos de faces são também mostrados. Esses vem a ser 2/*m* com o eixo binário horizontal em direção E-W e o plano especular em uma posição vertical perpendicular ao eixo binário. Mais uma vez, a simetria total do cristal foi destacada. As projeções estereográficas permitem a representação das posições angulares de faces e do conteúdo de simetria dos cristais em uma página bidimensional.

c
u
u
m
a
(a)
Ângulo interfacial
ca, (001) ∧ (100) = 74°
mm, (110) ∧ (1̄10) = 93°
cu, (001) ∧ (111) = 34°
uu, (111) ∧ (11̄1) = 48°
cm, (001) ∧ (110) = 79°
(b)
eixo a
Aresta entre (111) e (11̄1)
(001)
16°
Ângulos interfaciais c ∧ a = 74°
β = 106°
eixo a
(100)
(001)
(c)
[001]
+ eixo c
c
u
u
a
– eixo a
– eixo b
+ eixo b
a
m
16°
m
+ eixo a
Círculo primitivo da rede estereográfica
(d)
(001) eixo c
16°
106°
– a
(100)
16°
eixo a
+ a
Traço do círculo primitivo da rede estereográfica
Linha que projeta –a dentro do círculo primitivo
– c
(e)
(1̄00)
eixo –a
eixo c
c
φ = 0
b
34°
34°
u
u
eixo +a
m
m
46,5°
93°
a (100)
(f)
a
m
m
48°
u
u
c
eixo c
b
b
c
u
u
79°
48°
m
m
a
(g)
(1̄00)
(1̄1̄0)
(1̄10)
(1̄1̄1̄)
(1̄11̄)
(001)
eixo c
0̄10
(010)
001
(11̄1)
(111)
espelho
eixo +a
2/m
(11̄0)
(110)
(100)
(h)

Referências e leituras adicionais

Bloss, F.D. 1994. *Crystallography and crystal chemistry: An introduction.* Reimpressão do texto original de 1971 pela Mineralogical Society of America, Washington, D.C.

Boisen, M.B., Jr, and G.V. Gibbs. 1990. Mathemathical crystallography. *Reviews in Mineralogy* 15, Mineralogical Society of America, Washington, D.C.

Bragg, W.L. and G.F. Claringbull. 1965. *Crystal structures of minerals.* Cornell University Press, Ithaca, New York.

Buerger, M.J. 1978. *Elementary Crystallography: An introduction to the fundamental geometric features of crystals.* Rev. ed. MIT Press, Cambridge, Massachussets.

______, 1971. *Introduction to crystal geometry.* McGraw Hill, New York.

International Tables for crystallography, 1983, Vol. A. Space group Symmetry. Editado por T. Hahn, International Union of Crystallography, D. Reidel Publishing Company, Boston.

International Tables for X-ray crystallography, 1969, Vol. 1, Symmetry Groups. Editado por N.F.M. Henry and K. Lonsdale. International Union of Crystallography, Kynoch Press, Birmingham, England.

Klein, C. 2008. *Minerals and rocks: Exercises in crystal and mineral chemistry, crystallography, X-ray powder diffraction, mineral and rock identification, and ore mineralogy.* 3rd ed.. Wiley, New York.

O'Keefe, M., and B.G. Hyde. 1996. *Crystal Structures I: Patterns and symmetry.* Monograph. Mineralogical Society of America, Washington, D.C.

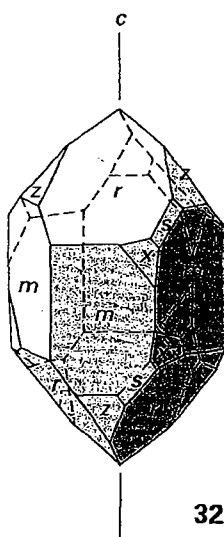
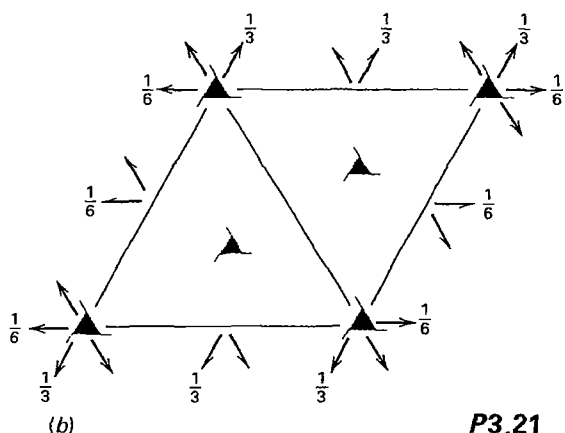
Wahlstrom, E.E. 1951. *Optical crystallography.* Wiley, New York.

FIGURA 8.11 Marcação de polos de faces de um cristal monoclínico. (a) Um cristal do mineral monoclínico diopsídio. (b) Ângulos interfaciais obtidos da literatura e originalmente medidos por meio de goniômetro de reflexão (ver a Fig.1.13d), para as faces do cristal monoclínico de diopsídio, mostrado em (a). (c) Uma seção transversal vertical do cristal de diopsídio mostrando a posição do eixo *c* (paralelo ao alongamento do cristal) e do eixo a [paralelo à face (010)]. O ângulo β de 106° e o ângulo interfacial *c* ∧ *a* de 74° [entre (001) e (100)] estão representados. (d) A metade superior do cristal de diopsídio centrada no interior da esfera, da projeção esférica. Notar a posição dos pontos perfurantes dos eixos −*c* e +*a* e dos polos de *c* (001), a (100) e das faces marcadas como *m* [(110) e ($1\bar{1}0$) e *u* [(111) e ($1\bar{1}1$)]. (e) Uma seção transversal vertical da esfera de (d); essa seção contém os eixos *a* e *c* e os polos de (100) e (001). Note que a extremidade (+) do eixo *a* situa-se abaixo do plano equatorial da projeção estereográfica (o círculo primitivo) e que a extremidade (−) do eixo *a* localiza-se acima dele. Portanto, ao projetar os pontos perfurantes de −*a* e de +*a* da esfera na projeção estereográfica, os "pontos extremos" de *a* movem-se, cada um deles, segundo um ângulo de 16° para o interior, ao longo da direção N-S (círculo grande). A extremidade −*a* projeta-se a partir de cima (como um ponto sólido) e a extremidade + *a* projeta-se a partir de baixo (como um círculo vazado). (f) Marcação dos polos de b [(010) em φ = 0°], de *a* em φ =90°, das duas faces *m* com um ângulo interfacial de *a* = 74°. O eixo *c* está no centro da projeção e a extremidade (−) do eixo a situa-se 16° para dentro, a partir do pólo de (100).
O ângulo interfacial *c* ∧ *u* [(001) ∧ (111)] é listado como 34° em (b). Com *c* e *u* no mesmo círculo grande, esse ângulo de 34° pode ser medido simetricamente em cada lado de *c* (001). A projeção mostra que *m, u* e *c* posicionam-se no mesmo círculo grande e consequentemente, na mesma zona. (g) Aqui foram marcados todos os polos de faces do cristal em (a). Aqueles marcados como *u* e representados por pontos pretos são polos de faces da parte superior da esfera, e aqueles mostrados como círculos vazados são polos da parte inferior da esfera, projetados para cima. Os ângulos interfaciais *u* ∧ *u* [(111) ∧ ($1\bar{1}1$)] e *c* ∧ *m* [(001) ∧ (110)] são mostrados em círculos grandes como 48° e 79°, respectivamente (ver a listagem em b). (h) As posições de todos os polos de faces com seus índices de Miller, além dos elementos de simetria consistentes com a distribuição desses polos de faces.

CAPÍTULO

9 Grupos Pontuais Selecionados e Aspectos Adicionais dos Grupos Espaciais

(a)

(b)

(a). Formas externas (morfologia) de um cristal de quartzo. A pequena face do cristal (marcado com x) é um trapezoedro trigonal. Quando ela ocorre no canto superior direito da face maior de um prisma (marcado com m), o cristal é descrito como dextrógiro. O eixo cristalográfico c *é vertical. A simetria externa (grupo pontual) é expressa como* ***32****. (b). Representação gráfica padrão do tipo de retículo, bem como os elementos de simetria interna do quartzo dextrógiro. Esse gráfico é o resultado da projeção dos elementos de simetria ao longo do eixo* c *do cristal de (a). A notação para esse grupo espacial é* ***$P3_121$****. (Ilustração do grupo espacial segundo o* International Tables for Crystallography. *1983. Vol. A.T. Hahn, editor.).*

A morfologia externa dos cristais varia desde as mais simples, como no caso dos cubos de pirita, até aquelas muito complexas, como é visto, comumente, em cristais de quartzo. O cubo de pirita consiste em um único cristal formado no sistema isométrico, enquanto as diversas faces do quartzo pertencem às várias formas do sistema hexagonal. Este capítulo baseia-se nos conceitos previamente discutidos de simetria morfológica, descreve em detalhes as diversas formas que ocorrem nas 19 classes mais comuns de cristais (ou grupos pontuais) e explica como essas formas combinam-se para produzir a morfologia externa observada nos cristais bem formados. Este capítulo termina com uma discussão adicional dos grupos espaciais e de sua representação bidimensional.

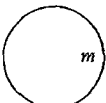
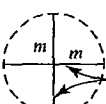
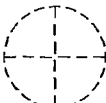
Todos os cristais podem ser agrupados em uma das 32 classes (ou grupos pontuais), baseados na simetria inerente a eles. Os aspectos comuns desses 32 grupos pontuais permitem que sejam agrupados em seis sistemas cristalinos (como discutido no Capítulo 6). O número de minerais (e compostos sintéticos cristalinos) que caem dentro de cada um dos seis sistemas cristalinos é altamente variável. Uma lista de 3.837 compostos cristalinos, sintéticos e naturais, e suas distribuições entre as 32 classes cristalinas é dada por Bloss (1971, p. 28). Para esses compostos, a distribuição é a seguinte:

Triclínico	2%
Monoclínico	21
Ortorrômbico	20
Tetragonal	12
Hexagonal	19
Isométrico	26

Dentro de cada um desses seis sistemas cristalinos, o maior número de espécies minerais está concentrado na classe cristalina com a maior simetria (referida como a classe *holoédrica*, a partir da palavra grega *hólos*, que significa todo ou completo). As classes mais simétricas nos seis sistemas são: $\bar{1}$ no triclínico, $2/m$ no monoclínico, $2/m2/m2/m$ no ortorrômbico, $4/m2/m2/m$ no tetragonal, $\bar{3}2/m$ no sistema hexagonal (com base em um retículo romboédrico), $6/m2/m2/m$ no sistema hexagonal (baseado em um retículo hexagonal) e $4/m\bar{3}2/m$ no sistema isométrico. (Animações para os 19 grupos pontuais são apresentados no módulo II da unidade do CD-ROM, sob o título "Crystallography: Crystal Classes".)

Dezenove dos trinta e dois grupos pontuais

Dezenove dos grupos pontuais que ocorrem mais comumente (ver Tabela 6.3) serão descritos a seguir. Esses grupos pontuais são discutidos de acordo com o sistema cristalino, começando com os menos simétricos e progredindo até os mais simétricos. Para cada um, serão revistas as relações dos elementos de simetria (como expressada pela notação Hermann-Mauguin) e a orientação dos eixos cristalográficos (ver Figs. 6.25 e 6.26).

Dentro de cada sistema cristalino, os grupos pontuais são discutidos em ordem decrescente de simetria, começando com o mais simétrico para esse sistema. Cada um dos 32 grupos pontuais tem uma forma característica, chamada de *forma geral*. Essa forma consiste em faces que interceptam cada um dos eixos cristalográficos em diferentes comprimentos e, portanto, tem os índices de Miller $\{hkl\}$. *Uma face* $\{hkl\}$ *não será paralela ou perpendicular a um eixo ou plano de simetria, independentemente da classe cristalina* (ver também o Capítulo 6). A partir dessas formas gerais, o nome do grupo pontual é derivado. Todas as outras formas pertencentes à classe cristalina são *formas especiais*. Tais formas consistem em faces que são paralelas ou perpendiculares a qualquer dos elementos de simetria da classe cristalina. Para a maioria das classes cristalinas, a forma geral contém um número maior de faces cristalinas do que em qualquer das formas especiais para a mesma classe. Além disso, existe o conceito de *forma aberta* versus *fechada*. A forma de duas faces $\{111\}$, da classe cristalina $\bar{1}$, é referida como uma *forma aberta*, porque é constituída por duas faces paralelas que não encerram espaço [ver Figs. 6.36, (2) e 9.4]. Em contrapartida, a forma de oito faces $\{111\}$, da classe cristalina $4/m\bar{3}2/m$, é uma *forma fechada*, porque as oito faces encerram o espaço [ver Figs. 6.30 e 6.36, (35)].

A simetria de cada classe cristalina é dada pela notação de Hermann-Mauguin não abreviada, mas na literatura as abreviações são comumente utilizadas (Tabela 9.1). A simetria de cada classe é mostrada graficamente por meio de um estereograma. Nesses estereogramas, são mostradas faces no hemisfério norte e no sul a fim de retratar a completa simetria de cada classe. Isto é feito sobrepondo projeções estereográficas dos dois hemisférios, com os polos do hemisfério norte representados por pontos sólidos e, os do hemisfério sul, por círculos abertos (ver Capítulo 8). Se outro polo está diretamente acima, é representado por um ponto sólido rodeado por um círculo. Uma face vertical é representada por um único ponto no círculo primitivo, pois, embora tal polo fosse aparecer em ambas projeções de topo e base do cristal, ele representa uma face. Para exibir a simetria total desses grupos pontuais em projeções estereográficas, são utilizados padrões de símbolos gráficos para elementos de simetria. Eles são apresentados na Tabela 9.2.

As formas estão ilustradas pelos desenhos de cristais. A fim de identificar corretamente uma forma, o cristal deve ser devidamente orientado. Os desenhos dos cristais no presente texto têm uma orientação padronizada: o eixo *c* é vertical, o eixo *b* é leste-oeste e o eixo *a* está na direção do observador. As posições desses eixos foram omitidas na maioria dos desenhos dos cristais. Por exemplo, a Fig. 9.1a é um desenho de um cristal com um plano horizontal de simetria. Consequentemente, o estereograma desse cristal, Fig. 9.1b, mostra todas

TABELA 9.1 Lista dos equivalentes das formas por extenso e abreviadas das seis classes cristalinas

Sistema	Forma por extenso	Forma abreviada
Ortorrômbico	$2/m2/m2/m$	mmm
Tetragonal	$4/m2/m2/m$	$4/mmm$
Hexagonal	$6/m2/m2/m$	$6/mmm$
	$\bar{3}2/m$	$\bar{3}m$
Isométrico	$2/m\bar{3}$	$m3$
	$4/m\bar{3}2/m$	$m3m$

TABELA 9.2 Símbolos gráficos utilizados em ilustrações estereográficas

Eixos de rotação	Símbolo escrito	Símbolo gráfico
Unitário	1	nenhum
Binário	2	⬮
Ternário	3	▲
Quaternário	4	■
Senário	6	⬢
Eixos de inversão rotatória*		
Unitário	$\bar{1}$	(equivalente a um centro de simetria ou *i*, inversão)**
Binário	$\bar{2}$	(equivalente a um espelho, *m*)
Ternário	$\bar{3}$	△
Quaternário	$\bar{4}$	◈
Senário	$\bar{6}$	⬢
Centro de simetria	*i*	
Planos de simetria	*m* (horizontal, paralelo ao plano da página)	*m* nenhum; linha contínua ao longo do círculo primitivo
	m (vertical, perpendicular ao plano da página)	*m* *m* Ambas as linhas contínuas
	m ausente, em ambas as posições, horizontal e vertical	
Direções cristalográficas	*a*, *b*, *c*	---- *a*, *b* ou *c* linhas tracejadas designadas com letras apropiadas Se *m* inclui uma direção cristalográfica, uma linha contínua é utilizada — com *a*, *b* ou *c*

* N. de R. T.: Também grafado como "rotoinversão".

** N. de R. T.: Um centro de simetria é indicado pela letra *i*, de inversão, que é equivalente a $\bar{1}$. Se um centro de simetria ocorre no centro da esfera de projeção, sua presença não pode ser indicada por um símbolo no estereograma, mas pode ser detectado a partir da distribuição de polos de faces equivalentes (ver também a Fig. 6.24).

(*a*)

(*b*)

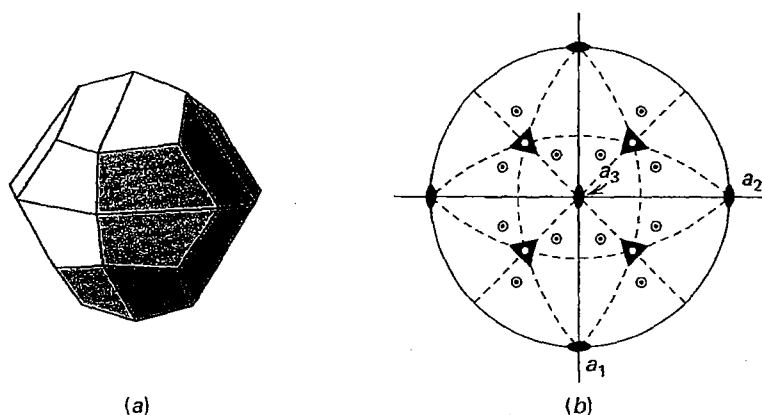



FIGURA 9.1 Cristal com simetria $2/m\bar{3}$. O estereograma mostra um plano de simetria perpendicular a cada um dos eixos binários de rotação e 4 eixos ternários de inversão rotatória. O círculo primitivo sólido indica um plano de simetria horizontal; as faces da parte inferior do cristal estão diretamente abaixo daquelas da parte superior.

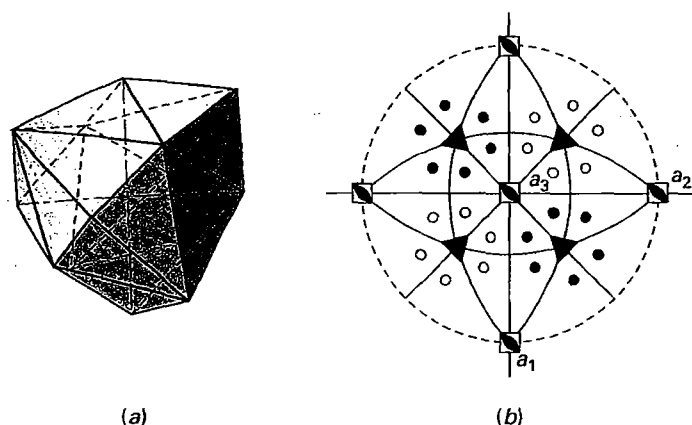



FIGURA 9.2 Cristal com simetria $\bar{4}3m$. O estereograma mostra 3 eixos quaternários de inversão rotatória, seis planos de simetria e 4 eixos ternários de rotação. O círculo primitivo tracejado indica a ausência de um plano de simetria horizontal, e as faces na parte superior do cristal não estão em cima daquelas da parte inferior.

as faces como pontos sólidos, bem como círculos ao redor desses pontos para indicar as faces correspondentes ao topo e à base do cristal. A Figura 9.2a é um desenho de um cristal sem um plano de simetria horizontal. Seu estereograma, Fig. 9.2b, tem 12 pontos sólidos como polos de faces no hemisfério norte, e um adicional de 12 círculos independentes como polos de faces no hemisfério sul. A localização dos eixos ternários é dada pelos símbolos triangulares.

Embora o modelo da forma geometricamente perfeita seja mostrado nas ilustrações, esse ideal raramente é obtido na natureza. Cristais podem ser malformados devido ao crescimento e, normalmente, apresentam uma combinação de formas.

Sistema triclínico

Eixos cristalográficos. No sistema triclínico, as formas cristalinas são referidas a três eixos cristalográficos de comprimentos desiguais que formam ângulos oblíquos uns com os outros (Fig. 9.3). As três regras aplicáveis na orientação de um cristal triclínico em relação à posição dos eixos cristalográficos são:

1. A zona mais pronunciada deve ser a vertical. O eixo dessa zona torna-se então o *c*.
2. {001} deve ser inclinada para frente e à direita.
3. Duas formas na zona vertical devem ser selecionadas: uma como {100} e outra como {010}.

As direções dos eixos *a* e *b* são determinadas, respectivamente, pelas interseções de {010} e {100} com {001}. O eixo *b* deve

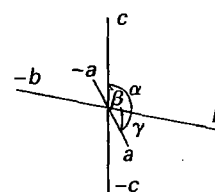



FIGURA 9.3 Orientação dos eixos no sistema cristalino triclínico.

ser mais longo do que o eixo *a*, de tal forma que $c < a < b$. Essa é a convenção quando um novo mineral triclínico é descrito pela primeira vez. A relação dos comprimentos dos três eixos e os ângulos entre eles são criados por técnicas de difração de raios X. Os ângulos entre as extremidades positivas de *b* e *c*, *c* e *a*, e *a* e *b* são designados, respectivamente, como α, β e γ (Fig. 9.3).

$\bar{1}$

Simetria–*i*. A simetria consiste em um eixo unitário de inversão rotatória, que é equivalente ao centro de simetria, ou inversão (*i*). Essa classe é designada de **classe pinacoidal** e sua forma geral é {*hkl*}. A Fig. 9.4 ilustra um pinacoide triclínico (duas faces paralelas) e seu estereograma.

Formas. Todas as formas nesta classe são *pinacoides* e consistem em duas faces idênticas e paralelas. Uma vez que o cristal é orientado, os índices de Miller do pinacoide estabelecem a sua posição.

1. *Pinacoides* {100}, {010} e {001}. Cada um desses pinacoides intercepta um eixo cristalográfico e é paralelo aos

$\bar{1}$

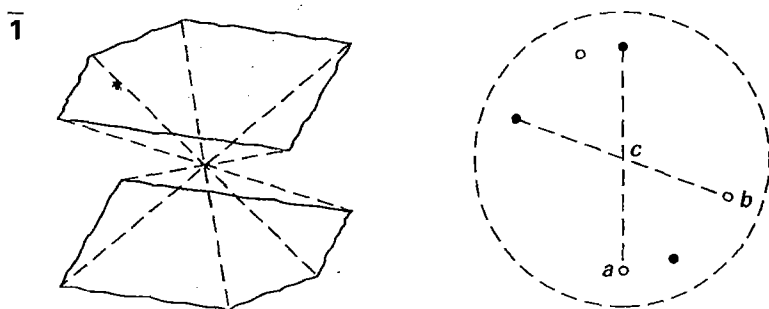



FIGURA 9.4 Pinacoide triclínico (duas faces paralelas) com a localização do estereograma mostrando faces e eixos.

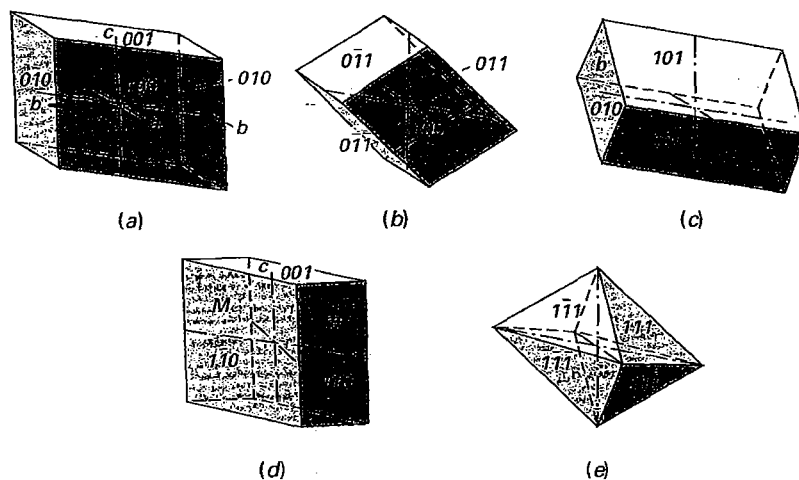



FIGURA 9.5 Várias combinações de pinacoides triclínicos. (a) Frontal {100}, lateral {010}, e basal {001}. (b) Positivo {011}, negativo $\{0\bar{1}1\}$. (c) Positivo {101}, negativo $\{10\bar{1}\}$. (d) Positivo {110}, *negativo* $\{1\bar{1}0\}$. (e) Quatro formas diferentes.

outros dois. O frontal ou pinacoide *a*, {100}, intercepta o eixo *a* e é paralelo aos outros dois; o lateral ou pinacoide *b*, {010}, intercepta apenas o eixo *b*; e o basal ou pinacoide *c*, {001}, intercepta apenas o eixo *c*.

2. *Pinacoides* $\{0kl\}$, $\{h0l\}$ e $\{hk0\}$. A forma $\{0kl\}$ é paralela ao eixo *a* e pode ser positiva $\{0kl\}$, ou negativa $\{0\bar{k}l\}$; a forma $\{h0l\}$ é paralela ao eixo *b*, positiva $\{h0l\}$ e negativa $\{\bar{h}0l\}$; a forma $\{hk0\}$ é paralela ao eixo *c*, positiva $\{hk0\}$ e negativa $\{h\bar{k}0\}$.
3. *Pinacoides* $\{hkl\}$. Positivo direito $\{hkl\}$, positivo esquerdo $\{\bar{h}kl\}$, negativo dextrogiro $\{\bar{h}kl\}$, esquerdo negativo $\{\overline{hk}l\}$. Cada uma dessas formas de duas faces pode existir independentemente uma das outras.

Várias combinações desses pinacoides estão ilustradas na Fig. 9.5. A distribuição das formas dos grupos pontuais do sistema triclínico está listada na Tabela A3.1 do Apêndice 3.

Entre os minerais que se cristalizam em $\bar{1}$ encontram-se:

ambligonita	polialita
calcantita	rodonita
microclínio	turquesa
pectolita	ulexita
plagioclásios (feldspatos)*	vollastonita

Desses minerais, o microclínio (ver Estampa VIII, nº 3), a rodonita e a calcantita são bastante comuns e em cristais bem formados (Fig. 9.6).

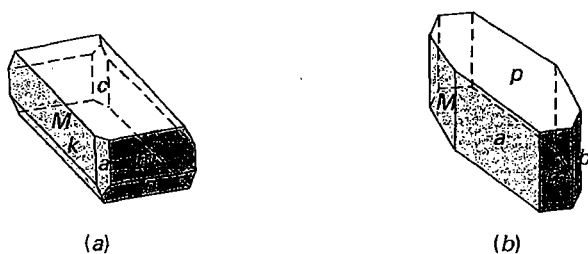



FIGURA 9.6 Cristais triclínicos exibindo vários pinacoides. (a) Rodonita. (b) Calcantita.

* N. de R.T.: Trata-se de um grupo de minerais.

Sistema monoclínico

Eixos cristalográficos. Os cristais monoclínicos relacionam-se com os três eixos de comprimentos desiguais. As únicas restrições nas relações angulares são que $a \wedge b$ (= γ) e $c \wedge b$ (= α) = 90°. Para a maioria dos cristais, o ângulo entre $+a$ e $+c$ (= β) é superior a 90°, embora ele também possa ser inferior a 90°. Em alguns casos, é extremamente próximo a 90° (como na estaurolita), de modo que o mineral parece ortorrômbico em função da morfologia. Tais cristais são referidos como *pseudo-ortorrômbicos*. O eixo de rotação binário, ou a direção perpendicular ao plano de simetria, é geralmente tido como o eixo *b*; o eixo *a* está inclinado para baixo em direção à frente, e *c* é vertical. Isso é mostrado na Fig. 9.7 por eixos cristalográficos do mineral monoclínico ortoclásio, com β = 116°01'. Essa orientação, conhecida como "ordem 2" é tradicional para mineralogistas. (Alguns cristalógrafos orientam os cristais monoclínicos de acordo com a "ordem 1", na qual o eixo binário é normal ao plano de simetria e é escolhido como eixo *c*, em vez do eixo *b*. Neste livro, todos os cristais monoclínicos têm como referência a "ordem 2".)

Embora a direção do eixo *b* seja fixada pela simetria, as direções para os eixos *a* e *c* são questões da escolha e dependem do hábito cristalino e da clivagem. Se os cristais mostram um desenvolvimento alongado (hábito prismático) paralelo a uma direção no plano *a*-*c*, tal orientação serve, muitas vezes, como o eixo *c*. Se existe um plano inclinado proeminente (ou mais de um), tais como os planos *c* ou *r* nos desenhos

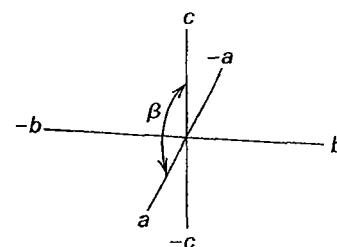



FIGURA 9.7 Orientação dos eixos em um cristal do sistema monoclínico.

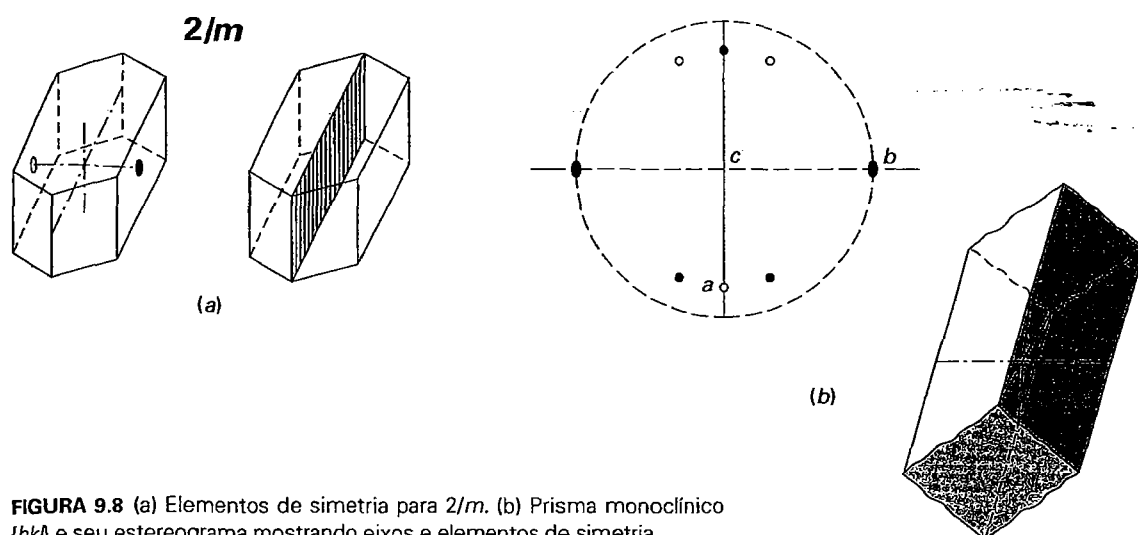



FIGURA 9.8 (a) Elementos de simetria para 2/*m*. (b) Prisma monoclínico {*hkl*} e seu estereograma mostrando eixos e elementos de simetria.

da Fig. 9.10, o eixo *a* pode ser tomado como paralelo a ele. Pode haver várias possibilidades que são igualmente boas, mas na descrição de um novo mineral é convencional orientar os cristais de modo que $c < a$.

A clivagem é também um fator importante para orientar um cristal monoclínico. Se houver uma boa clivagem pinacoidal paralela ao eixo *b*, como no ortoclásio, ela é normalmente considerada como uma clivagem basal. Se houver duas direções de clivagens equivalentes, como nos anfibólios e piroxênios, elas são normalmente consideradas como sendo clivagens prismáticas verticais.

2/*m*

Simetria–*i*, $1A_2$, 1*m*. O eixo de rotação binária é escolhido como o eixo *b*, e os eixos *a* e *c* ficam no plano de simetria, que é perpendicular ao eixo *b* (Fig. 9.8a). O estereograma da Fig. 9.8b mostra a simetria de um prisma, de forma geral {*hkl*}, e os elementos de simetria. Como o eixo *a* se inclina para baixo e para frente, não está situado no plano equatorial; a extremidade positiva intercepta a esfera de projeção no hemisfério sul e, por conseguinte, projeta-se para dentro da circunferência primitiva (para uma discussão mais aprofundada, ver "Projeção de um Cristal Monoclínico", no Capítulo 8). Essa classe é designada como **classe prismática**, porque a forma geral {*hkl*} é um *prisma*.

Formas. Existem apenas dois tipos de formas nessa classe monoclínica: *pinacoides* e *prismas*.

1. *Pinacoides* (duas faces paralelas). Pinacoide frontal ou *a*, {100}, pinacoide lateral ou *b*, {010}, e pinacoide basal ou *c*, {001}. Existem também os pinacoides {*h*0*l*} e {$\bar{h}$0*l*}; esses dois pinacoides são independentes um do outro, e a presença de um não exige a presença do outro (Figs. 9.9 e 9.10).
2. *Prismas.* A forma geral do prisma de quatro faces é {*hkl*},

A única forma nessa classe cristalina, que é fixada pela escolha do eixo *b* como o eixo de rotação binário, é o pinacoide {010}. As outras formas podem variar com a escolha dos eixos *a* e *c*. Por exemplo, o pinacoide {100}, o pinacoide {001} e os pinacoides {*h*0*l*} podem ser convertidos uns nos outros por uma rotação em torno do eixo *b*. Da mesma forma, os prismas podem ser alterados a partir de uma posição para outra. A distribuição das formas nos grupos pontuais do sistema monoclínico encontra-se na Tabela A3.1 do Apêndice 3.

Muitos minerais monoclínicos cristalizam na classe prismática (ver Estampa VIII, nº 4). Alguns dos mais comuns são:

azurita	caulinita
bórax	malaquita
clorita*	mica (grupo)
clinoanfibólio (grupo)	ouro-pimento
clinopiroxênio (grupo)	ortoclásio
datolita	realgar
epídoto	espodumênio
gipsita	talco
heulandita	titanita

Sistema ortorrômbico

Eixos cristalográficos. As formas cristalinas no sistema ortorrômbico relacionam-se com os três eixos cristalográficos de comprimentos desiguais que formam ângulos de 90° uns com os outros (Fig. 9.11a). O comprimento relativo dos eixos deve ser determinado para cada mineral ortorrômbico. Ao orientar um cristal ortorrômbico, a convenção é posicionar o cristal tal que $c < a < b$. No passado, essa convenção não era sempre observada, e costumava-se estar em conformidade com a orientação do mineral dada na literatura. Verifica-se,

Pinacoides
Frontal {100}, lateral {010}
e basal {001}

Pinacoides combinados
{101} ou {10$\bar{1}$} com prisma
{110} e um pinacoide basal {001}

Combinação de pinacoides
{101}, {10$\bar{1}$} e {010}

Combinação de pinacoides
{011} e {100}

Combinação de prisma {111} (ou {$\bar{1}$11}),
prisma {110} e pinacoide basal {001}

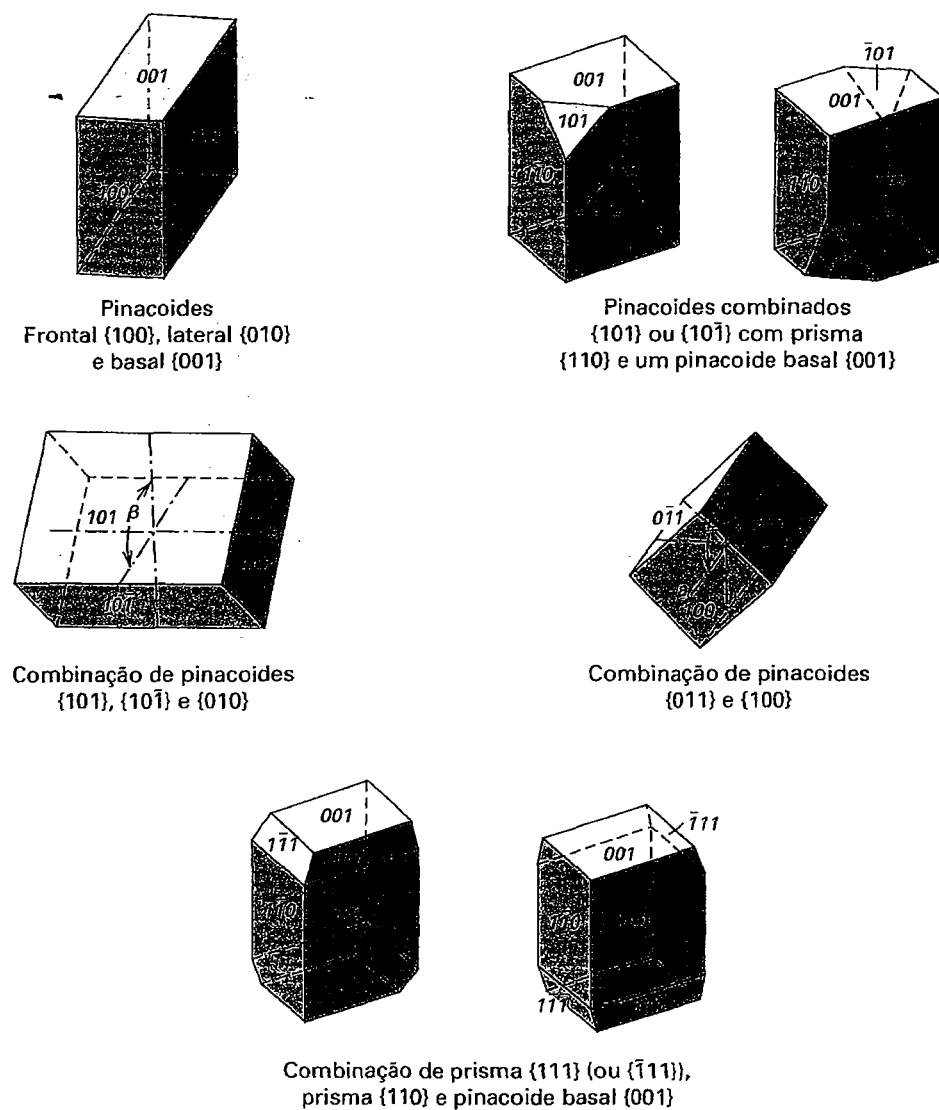



FIGURA 9.9 Formas desenvolvidas comumente e combinações de formas em $2/m$.

Clinopiroxênio

Clinoanfibólio

Ortoclásio

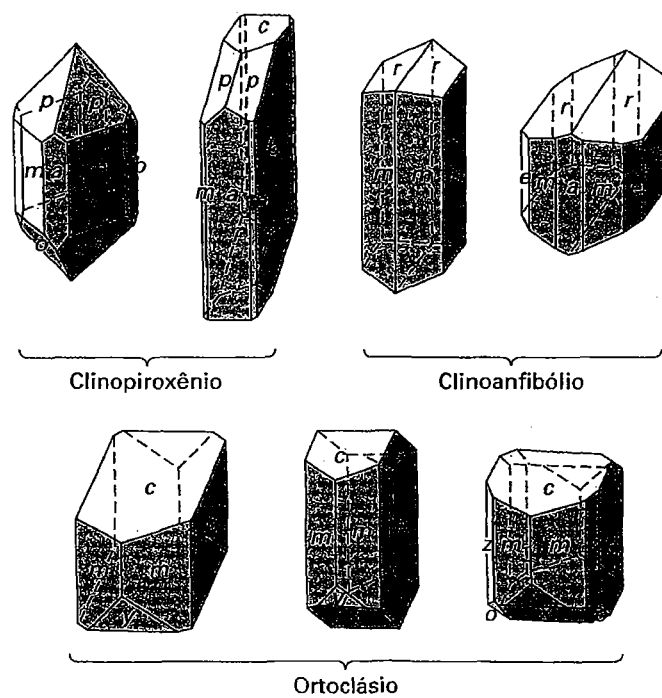



FIGURA 9.10 Cristais monoclínico com simetria $2/m$. Formas: *a*{100}, *b*{010}, *c*{001}, *m*{110}, *p*{111}, *o*{$\bar{2}$21}, *r*{011}, *e*{120}, *x*{$\bar{1}$01}, *y*{$\bar{2}$01}, *z*{130}.

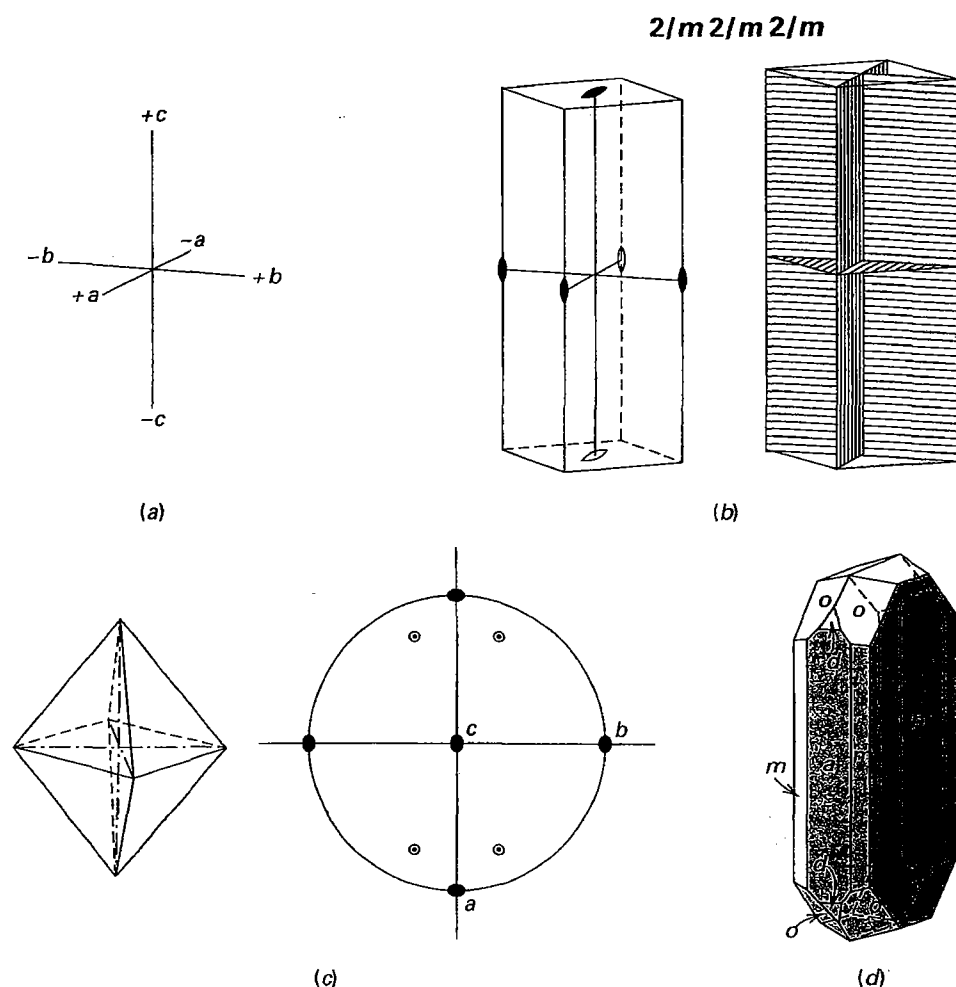



FIGURA 9.11 (a) Orientação dos eixos em um cristal do sistema ortorrômbico. (b) Eixos de rotação e planos de simetria 2/*m*2/*m*2/*m*. (c) Bipirâmide rômbica {*hkl*} e seu estereograma. (d) Um cristal de ortopiroxênio mostrando a bipirâmide rômbica, *o*, bem como vários prismas.

A decisão de qual dos três eixos deve ser escolhido como o eixo vertical é baseada, em grande parte, no hábito cristalino do mineral. Se os cristais exibem geralmente um alongamento em uma direção, essa direção é usualmente escolhida como o eixo *c* (ver cristais de topázio, Fig. 9.12; Estampa V, nº 3). Se, por outro lado, o cristal exibe um pinacoide proeminente e é tabular, esse pinacoide é geralmente tido como {001}, com *c* normal a ele (veja cristais de barita e celestita na Fig. 9.12). A clivagem também ajuda na orientação de cristais ortorrômbicos. Se, como no topázio, existe uma clivagem pinacoidal, ela é tomada como {001}. Se, como na barita, existem duas direções de clivagens equivalentes, elas são fixadas verticalmente e a intersecção das arestas determina *c*. Após a orientação ter sido determinada, o comprimento do eixo escolhido como *b* é tomado como unidade, e os comprimentos relativos de *a* e *c* são dados em termos dessa unidade. Na notação Hermann-Mauguin para o sistema ortorrômbico, os símbolos referem-se a elementos de simetria na ordem *a*, *b*, *c*. Por exemplo, na classe *mm*2, os eixos *a* e *b* estão em planos de simetria verticais, e *c* é um eixo de rotação binário.

2/*m*2/*m*2/*m*

Simetria–*i*, 3A$_2$, 3*m*. Os três eixos de rotação binários coincidem com os três eixos cristalográficos, e cada eixo tem um plano de simetria perpendicular (Fig. 9.11b). A forma geral é a *bipirâmide rômbica* {*hkl*}, e essa classe é chamada de **classe bipiramidal rômbica** (Fig. 9.11c).

Formas. Existem três tipos de formas nessa classe: pinacoides, prismas e bipirâmides.

1. *Pinacoide*. O pinacoide, constituído de duas faces paralelas, pode ocorrer em três diferentes orientações cristalográficas. São elas: frontal ou pinacoide *a*, {100}, que intercepta *a* e é paralelo a *b* e *c*; lateral ou pinacoide *b*, {010}, que intercepta *b* e é paralelo a *a* e *c*; e basal ou pinacoide *c*, {001}, que intercepta *c* e é paralelo a *a* e *b* (Fig. 9.12).
2. *Prismas rômbicos*. Os prismas rômbicos consistem-se em quatro faces que são paralelas a um eixo e interceptam os outros dois. No prisma {0*kl*}, as faces são paralelas a *a*, mas interceptam *b* e *c*; no prisma {*h*0*l*}, as faces são paralelas a *b*, mas interceptam *a* e *c*; e no prisma {*hk*0}, as faces são paralelas a *c*, mas interceptam *a* e *b*. Exemplos de prismas {011}, {101} e {110} são apresentados na Fig. 9.12. Como todos os prismas interceptam dois eixos e são paralelos ao terceiro, um prisma pode ser transformado em outro por uma escolha diferente de eixos.
3. *Bipirâmide rômbica* {*hkl*}. Uma bipirâmide rômbica (da palavra grega *bi* significando dois) tem oito faces triangulares, cada qual intercepta todos os três eixos cristalográficos. A bipirâmide unitária {111} está ilustrada na Fig. 9.12.

Pinacoide

Prisma rômbico {011} e pinacoide {100}

Prisma {101} e pinacoide {010}

Prisma {110} e pinacoide {001}

Bipirâmide rômbica

Cristais de enxofre. Formas: *p* {111}, *s* {113}, ambas bipirâmides; prisma *n* {011}; pinacoide basal *c* {001}

Cristal de celestine. Formas: *c* {001}, *o* {011}, *d* {101}, *m* {210}, *l* {104}

Cristais de topázio. Formas: pinacoides *c* {001}, *b* {010}; prismas *f* {011}, *y* {021}, *d* {101}, *m* {110}, *l* {120}; e bipirâmide *o* {111}

Cristais de barita

FIGURA 9.12 Formas desenvolvidas comumente e combinações de formas em 2/*m*2/*m*2/*m*.

Combinações. Quase todos os cristais ortorrômbicos consistem em combinações de duas ou mais formas, porque muitas delas são formas abertas. Combinações características para vários minerais são apresentadas na Fig. 9.12. A distribuição das formas nos grupos pontuais do sistema ortorrômbico é dada na Tabela A3.1 do Apêndice 3.

Existem muitos minerais representativos nessa classe. Entre os mais comuns, estão os seguintes:

andaluzita (ver Estampa IV, nº 9)
antofilita (e outros anfibólios ortorrômbicos)
aragonita (grupo)
barita (grupo)
brookita
crisoberilo
fenocolumbita
cordierita
enstatita (e outros ortopiroxênios)
olivina
sillimanita
estibinita (ver Estampa II, nº 3)
enxofre (ver Estampa I, nº 4)
topázio (ver Estampa V, nº 3)

*mm*2

Simetria–2*m*, 1A$_2$. O eixo de rotação binário coincide com o eixo cristalográfico *c*. Dois planos de simetrias com ângulos retos entre si se interceptam nesse eixo. Essa classe é referida como **classe piramidal rômbica** devido a sua forma geral, {*hkl*}, uma ***pirâmide rômbica*** (Fig. 9.13).

Formas. Devido à ausência de uma simetria horizontal, as formas situadas na parte superior e inferior do cristal são diferentes. A bipirâmide rômbica transforma-se em duas pirâmides rômbicas, da parte superior {*hkl*} e da parte inferior {$hk\bar{l}$}. Do mesmo modo, os prismas {0*kl*} e {*h*0*l*} não existem, mas cada um ocorre como dois domos. Esses domos têm índices {0*kl*} e {$0k\bar{l}$}, bem como {*h*0*l*} e {$h0\bar{l}$}. Existem também pédios, {001} e {$00\bar{1}$}, e prismas {*hk*0}. A distribuição das formas nos grupos pontuais do sistema ortorrômbico encontra-se na Tabela A3.1 do Apêndice 3.

Apenas alguns minerais cristalizam-se nessa classe; os representantes mais comuns são a hemimorfita, $Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$ (Fig. 9.13), e a bertrandita, $Be_4Si_2O_7(OH)_2$.

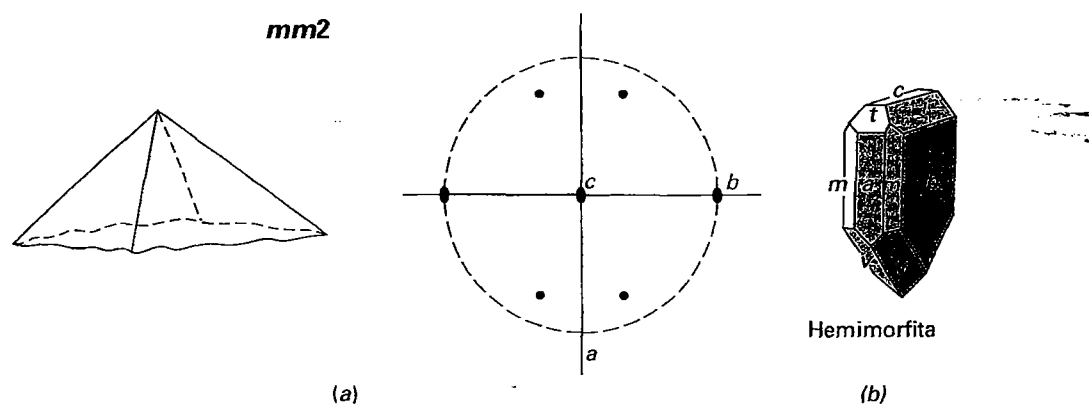



FIGURA 9.13 (a) Pirâmide rômbica {*hkl*} e seu estereograma. (b) Um cristal de hemimorfita mostrando uma pirâmide rômbica, *v*, na extremidade inferior.

Sistema tetragonal

Eixos cristalográficos. As formas do sistema tetragonal se referem a três eixos cristalográficos, todos perpendiculares entre si (Fig. 9.14). Os dois eixos horizontais, *a*, são iguais em comprimento e permutáveis, mas o eixo vertical, *c*, é de tamanho diferente (pode ser maior ou menor do que *a*, como nas Figs. 9.14a, b). Na notação Hermann-Mauguin dos elementos de simetria do sistema tetragonal, a primeira parte do símbolo (formado por 4 ou $\bar{4}$) refere-se ao eixo *c*, e a segunda ou terceira parte refere-se aos elementos de simetria axial (a_1 e a_2) e diagonal, respectivamente.

4/m2/m2/m

Simetria–*i*, $1A_4$, $4A_2$, 5*m*. O eixo vertical *c* é um eixo de rotação quaternário. Existem quatro eixos horizontais de simetria binários, dois dos quais coincidem com os eixos cristalográficos (a_1 e a_2) e os outros estão a 45° deles. Há cinco planos de simetria perpendiculares aos eixos de simetria. Um dos eixos horizontais de simetria está em cada um dos planos de simetria verticais (Fig. 9.15). A forma geral {*hkl*} é a *bipirâmide ditetragonal* (Fig. 9.15) e essa classe é conhecida como a **classe bipiramidal ditetragonal.**

Formas

1. *Pinacoide basal* {001}. Uma forma de duas faces, com faces perpendiculares ao eixo quaternário e paralelas ao plano horizontal *m*. Muitas vezes ocorrem em associação com vários prismas (Fig. 9.16).
2. *Prismas tetragonais* {010} e {110}. O prisma {010} consiste em quatro faces que são perpendiculares aos eixos binários de primeira ordem e paralelas aos planos de simetrias do primeiro 2/*m* do símbolo. O prisma {110} tem suas faces perpendiculares aos eixos binários de segunda ordem e, portanto, paralelas aos planos de simetrias do segundo 2/*m* do símbolo.

FIGURA 9.14 Orientação dos eixos em um cristal tetragonal. (a) Eixos cristalográficos de mineral tetragonal, zircão, com *c* menor que *a*. (b) Eixos cristalográficos de um mineral tetragonal com *c* maior que *a*.

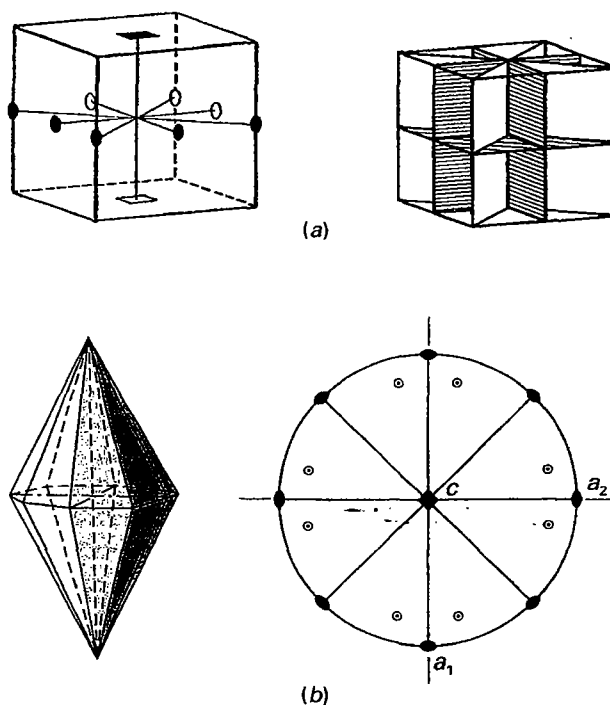
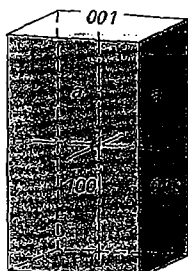
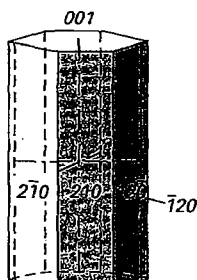
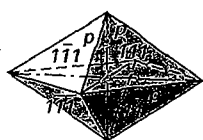
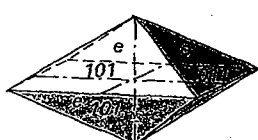
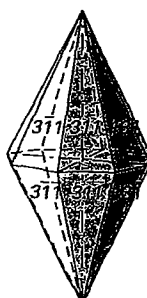



FIGURA 9.15 (a) Eixos e planos de simetria para 4/*m*2/*m*2/*m*. (b) Bipirâmide ditetragonal {*hkl*} e seu estereograma.

Prismas tetragonais

Prisma {110} e pinacoide {001}

Prisma {010} e pinacoide {001}

Prisma {120} e pinacoide {001}

Bipirâmides tetragonais

{111}

{011}

{131}

Cristais tetragonais

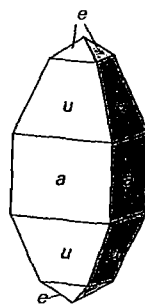
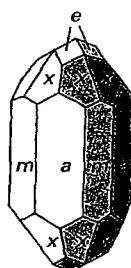
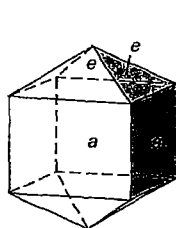
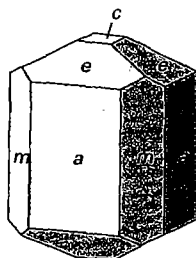
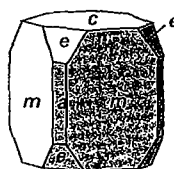
Formas: e {011}, *u* {021}, *c* {001}, *a* {010}, *m* {110}, *x* {211}.
Nesta ilustração, os índices de Miller para as formas estão baseados no conhecimento da orientação da cela unitária.
Se as formas estivessem indexadas com base na morfologia, *e* seria {111}, *a* {110}, e *u* {221}

Zircão

Vesuvianita

Apofilita

FIGURA 9.16 Formas desenvolvidas comumente e combinações de formas em $4/m2/m2/m$. Pinacoides, prismas, bipirâmides e combinações.

3. *Prisma ditetragonal* $\{hk0\}$. Consiste em oito faces retangulares verticais, cada uma das quais interceptam, desigualmente, os dois eixos cristalográficos horizontais. Existem vários prismas ditetragonais, dependendo de suas diversas relações com os eixos horizontais. Uma forma comum, representada na Fig. 9.16, tem os índices $\{120\}$.
4. *Bipirâmides tetragonais* $\{hhl\}$ e $\{0kl\}$. A bipirâmide $\{hhl\}$ tem oito faces, triângulos isósceles, cada uma das quais interceptam todos os três eixos cristalográficos, a igual intersecção sobre os dois eixos horizontais. Existem várias dessas bipirâmides dependendo da inclinação de suas faces em *c*. A bipirâmide unitária $\{111\}$ (Fig. 9.16), que intercepta os eixos à distância unitária, é mais comum. Os índices de outras bipirâmides semelhantes são $\{221\}$, $\{331\}$, $\{112\}$, $\{113\}$, e assim por diante, ou, em geral, $\{hhl\}$. A bipirâmide $\{0kl\}$ é composta de oito faces, triângulos isósceles, cada uma das quais interceptam um eixo horizontal e um vertical, e é paralela ao segundo eixo horizontal. Existem várias destas bipirâmides com diferentes interseções sobre o eixo vertical. A mais comum é a bipirâmide unitária $\{011\}$ {Fig. 9.16}. Os índices de Miller para outras bipirâmides similares são $\{021\}$, $\{031\}$, $\{012\}$, $\{013\}$, ou, em geral $\{0kl\}$.
5. *Bipirâmide ditetragonal* $\{hkl\}$. Composta de 16 faces triangulares (8 intersecção $+c$ e 8 intersecção $-c$); cada face intercepta os três eixos cristalográficos, interceptando dois eixos horizontais em diferentes comprimentos. Existem várias bipirâmides ditetragonais, dependendo das diferentes interseções sobre os eixos cristalográficos. Uma das mais comuns é a bipirâmide $\{131\}$, mostrada na Fig. 9.16.

Combinações tetragonais. As combinações características das formas dessa classe, como encontradas em cristais de diversos minerais, são mostradas na Fig. 9.16. Os prismas são terminados por pinacóides ou bipirâmides. A distribuição das formas nos grupos pontuais do sistema tetragonal é encontrada na Tabela A3.2 do Apêndice 3.

Vários minerais comuns cristalizam em $4/m2/m2/m$. Os principais representantes são: rutilo, TiO_2; anatásio, TiO_2; cassiterita, SnO_2; apofilita, $KCa_4Si_8O_{20}(OH,F)\cdot 8H_2O$; zircão, $ZrSiO_4$ (ver Estampa IV, nº 8) e vesuvianita, $Ca_{19}(Al,Mg,Fe)_{13}(Si_2O_7)_4(SiO_4)_{10}(O,OH,F)_{10}$.

$\bar{4}2m$

Simetria—$1\bar{A}_4$, $2A_2$, $2m$. O eixo de inversão rotatória quaternário é escolhido como o eixo *c* e, os eixos binários de rotação, como os dois eixos *a*. A 45° dos eixos *a* estão dois planos de simetrias que interceptam um eixo vertical (Fig. 9.17a). Essa classe é conhecida como **classe escalenoédrica tetragonal**. Um *escalenoedro tetragonal* $\{hkl\}$ e seu estereograma estão ilustrados na Figura 9.17b.

Formas

1. *Biesfenoides tetragonais, positiva* $\{hhl\}$, *negativa* $\{h\bar{h}l\}$, consistem em quatro faces, com configuração de triângulos isósceles, que interceptam todos os três eixos cristalográficos com igual intersecção sobre os dois eixos horizontais. Essas são as únicas formas importantes nessa classe. Podem existir diferentes biesfenoides, dependendo de suas variadas interseções com o eixo vertical. Dois biesfenoides diferentes e uma combinação de um biesfenoide positivo e um negativo são mostrados na Fig. 9.17c.

   O biesfenoide tetragonal difere dos tetraedros do sistema isométrico (a ser discutido posteriormente), já que o seu eixo cristalográfico vertical não tem o mesmo comprimento que o eixo horizontal. O único mineral comum nessa classe é a calcopirita, cristais que muitas vezes mostram somente o biesfenoide $\{112\}$. Esse biesfenoide assemelha-se muito a um tetraedro, e isso exige medições precisas para confirmar o seu caráter tetragonal.
2. *Escalenoedro tetragonal* $\{hkl\}$. Essa forma, Fig. 9.17b, caso ocorra isoladamente, é limitada por oito triângulos escalenos semelhantes. É uma forma rara e apenas observada em combinação com outras. Podem estar presentes, ainda, outras formas, como: pinacoides, prismas tetragonais e ditetragonais e bipirâmides tetragonais.

A calcopirita, $CuFeS_2$, e a estanita, Cu_2FeSnS_4, são minerais comuns que cristalizam nessa classe.

FIGURA 9.17 (a) Eixos e planos de simetria para $\bar{4}2m$. (b) Escalenoedro tetragonal $\{hkl\}$ e seu estereograma. (c) Biesfenoides tetragonais $\{hhl\}$ e $\{h\bar{h}l\}$ e uma combinação das duas formas.

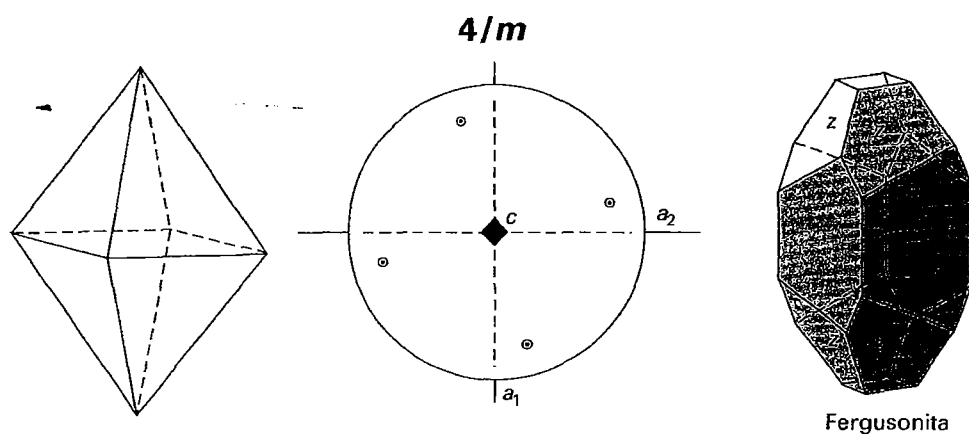



FIGURA 9.18 Bipirâmide tetragonal {*hkl*} e seu estereograma. Por si só, essa forma parece ter simetria mais alta. No cristal de fergusonita, a presença desta forma (z), revela a verdadeira simetria, 4/*m*.

4/*m*

Simetria–*i*, $1A_4$, 1*m*. Existe apenas o eixo de rotação quaternário vertical com um plano de simetria perpendicular. Essa classe é conhecida como **classe bipiramidal tetragonal**, segundo a forma geral {*hkl*}, uma *bipirâmide tetragonal* (Fig. 9.18).

Formas. A bipirâmide tetragonal, {*hkl*}, é uma forma de oito faces, com quatro faces superiores diretamente acima de quatro faces inferiores. Por si só, essa forma parece ter maior simetria, e deve estar combinada com outras formas para revelar a ausência de planos de simetria verticais. O pinacoide {001} e os prismas tetragonais {*hk*0} podem estar presentes. O prisma tetragonal {*hk*0} é equivalente a quatro faces alternadas do prisma ditetragonal e está presente nas classes do sistema tetragonal que não têm planos de simetria verticais ou eixos de rotação binários horizontais.

Os minerais representativos dessa classe são: scheelita, $CaWO_4$; powellita, $CaMoO_4$; fergusonita, $YNbO_4$; e membros da série da escapolita, de $Na_4Al_3Si_9O_{24}Cl$ a $Ca_4Al_6Si_6O_{24}CO_3$. A Figura 9.18 ilustra um cristal de fergusonita em que a bipirâmide tetragonal *z* revela a verdadeira simetria dessa classe.

Sistema hexagonal

Todas as classes cristalinas do sistema hexagonal podem ser baseadas em um retículo hexagonal, caso o seu símbolo comece com 6, $\bar{6}$, 3 ou $\bar{3}$. As cinco classes com início em 3 ou $\bar{3}$, também podem ser baseadas em um retículo romboédrico.

Eixos cristalográficos. As formas do sistema hexagonal são referidas a quatro eixos cristalográficos, designados a_1, a_2 e a_3, situados no plano horizontal e são de igual comprimento, com ângulos de 120° entre as extremidades positivas, e o quarto eixo, *c*, é vertical. Quando devidamente orientados, um eixo cristalográfico horizontal, a_2, vai da esquerda para a direita, e os outros dois fazem ângulos de 120° com faces do mesmo (Fig. 9.19). O extremo positivo de a_1 está para frente e à esquerda, o extremo positivo de a_2 está à direita e o extremo positivo de a_3 está para trás e à esquerda. A Figura 9.19b mostra os quatro eixos, sendo *c* vertical. Os índices de qualquer face de um cristal hexagonal exigem a utilização de quatro dígitos (o símbolo Bravais-Miller). Os números que expressam as recíprocas das interseções de uma face sobre os eixos são dados na ordem a_1, a_2, a_3, *c*. Portanto, $(11\bar{2}1)$, que representa as interseções $3a_1$, $3a_2$, $-3/2a_3$, $3c$, refere-se a uma face que intercepta as extremidades positivas dos eixos a_1 e a_2 no dobro da distância que intercepta o extremo negativo do eixo a_3; e intercepta o eixo *c* no mesmo número relativo de unidades (3) que intercepta os eixos a_1 e a_2. O símbolo da forma geral de Bravais-Miller é $\{hk\bar{i}l\}$. O terceiro dígito do índice é a soma dos dois primeiros multiplicado por −1, ou, de outro modo, $h + k + i = 0$ (ver também a Fig. 6.31, página 161).

Na notação Hermann-Mauguin, o primeiro número refere-se ao eixo principal de simetria coincidente com *c*. O segundo e terceiro símbolos, se presentes, referem-se, respectivamente, aos elementos de simetria paralelo e perpendicular aos eixos cristalográficos a_1, a_2 e a_3.

6/*m*2/*m*2/*m*

Simetria–*i*, $1A_6$, $6A_2$, 7*m*. O eixo vertical, *c*, é um eixo de rotação senário. Há seis eixos horizontais de rotação binários, três dos quais coincidem com os eixos cristalográficos (a_1, a_2 e a_3); e os outros três equidistantes entre eles. Existem sete planos de simetria, cada um deles perpendiculares a um dos eixos de simetria (Fig. 9.20a). A forma geral é a *bipirâmide dihexagonal*, e essa classe é conhecida como **classe bipiramidal-dihexagonal**, com forma geral $\{hk\bar{i}l\}$ (Fig. 9.20b).

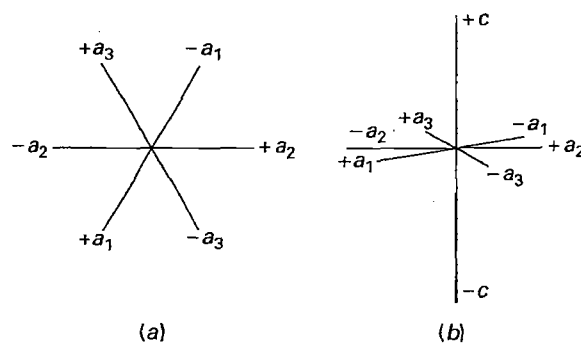



FIGURA 9.19 Eixos cristalográficos hexagonais. (a) Vista de cima, olhando na direção do eixo *c*. (b) Perspectiva dos eixos no sistema hexagonal.

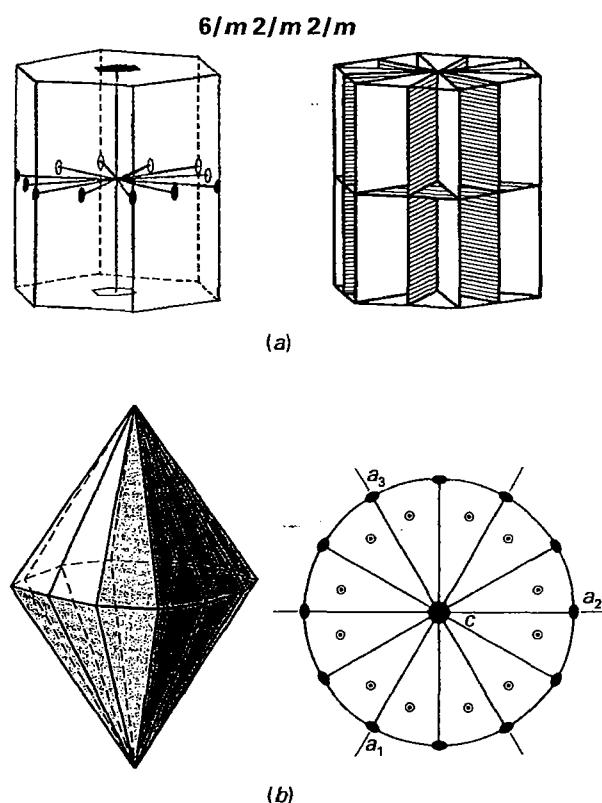



FIGURA 9.20 (a) Eixos e planos de simetria em 6/*m*2/*m*2/*m*. (b) Bipirâmide dihexagonal e seu estereograma.

Formas

1. *Pinacoide* {0001}. Composto por duas faces paralelas, perpendiculares ao eixo senário e paralelas ao plano horizontal *m*. É comumente referido como um pinacoide basal. É mostrado em combinação com vários prismas na Fig. 9.21.
2. *Prismas hexagonais* {10$\bar{1}$0} e {11$\bar{2}$0}. O prisma vertical {10$\bar{1}$0} é constituído de seis faces, cada uma das quais intercepta igualmente dois dos eixos cristalográficos horizontais, e é paralela ao terceiro. As faces desse prisma são paralelas ao eixo binário de primeira ordem. O prisma vertical {11$\bar{2}$0} também tem seis faces, mas cada uma delas intercepta igualmente dois dos eixos horizontais e, o eixo horizontal intermediário, a metade dessa distância. Esses dois tipos de prismas hexagonais são formas geometricamente idênticas; a distinção entre eles é apenas de orientação (Fig. 9.21).
3. *Prisma dihexagonal.* Essa forma é composta por 12 faces verticais, cada uma das quais intercepta todos os três eixos cristalográficos horizontais em diferentes comprimentos. Existem vários prismas dihexagonais, dependendo da suas interseções com o eixo horizontal. Um prisma dihexagonal comum, com índices (21$\bar{3}$0), é mostrado na Fig. 9.21.
4. *Bipirâmides hexagonais* {*h*0$\bar{h}$*l*} e {*h*0($\overline{2h}$)*l*}. A bipirâmide hexagonal {*h*0*hl*} consiste em 12 faces com configuração de triângulos isósceles, cada uma das quais intercepta igualmente dois dos eixos cristalográficos horizontais, é paralela ao terceiro eixo e intercepta aquele vertical. São possíveis várias bipirâmides hexagonais, dependendo da inclinação da face no eixo *c*. A forma unitária tem os índices (10$\bar{1}$1) (Fig. 9.21). A bipirâmide {*hh*($\overline{2h}$)*l*} também é composta por 12 faces com formas de triângulos isósceles. Cada face intercepta igualmente dois dos eixos horizontais e o terceiro (o eixo horizontal intermediário) na metade dessa distância; cada face também intercepta o eixo vertical. Várias dessas bipirâmides são possíveis, dependendo da inclinação das faces em *c*. Uma forma comum tem os índices {11$\bar{2}$2} (Fig. 9.21).
5. *Bipirâmide dihexagonal* {*hk$\bar{i}$l*}. Essa é composta por 24 faces triangulares, 12 das quais interceptam +*c* e 12 interceptam −*c*. Cada face é um triângulo escaleno que intercepta, de maneira diferente, os três eixos horizontais, além de interceptar o eixo vertical. Uma forma comum, {21$\bar{3}$1}, bem como combinações de várias formas nessa classe, são mostradas na Fig. 9.21.

A distribuição das formas nos grupos pontuais do sistema hexagonal está listada na Tabela A3.3 do Apêndice 3.

O berilo, $Be_3Al_2Si_6O_{18}$, e sua variedade gemológica água-marinha*, é exemplo de um mineral representativo dessa classe (ver Estampa V, nº 5). Outros minerais são: molibdenita, MoS_2; pirrotita, $Fe_{1-x}S$; e niquelita (sinônimo de nicolita), NiAs.

6*mm*

Simetria–1A$_6$, 6*m*. O eixo de rotação senário é escolhido como sendo o *c*, e seis planos de simetria verticais o interceptam. Esta classe é conhecida como a **classe piramidal dihexagonal**, segundo a forma geral {*hk$\bar{i}$l*}, uma *pirâmide dihexagonal* (Fig. 9.22).

Formas. As formas dessa classe são semelhantes às da classe 6/*m*2/*m*2/*m*, mas como o plano de simetria horizontal está ausente, diferentes formas aparecem no topo e na base do cristal. A pirâmide dihexagonal tem, portanto, duas formas: {*hk$\bar{i}$l*} superior e {*hk$\bar{i}$$\bar{l}$*} inferior. As formas piramidais hexagonais são: {*h*0$\bar{h}$*l*} superior e {*h*0$\bar{h}$$\bar{l}$} inferior, e {*h*0($\overline{2h}$)*l*} superior e {*h*0($\overline{2h}$)$\bar{l}$} inferior. O pinacoide não pode existir aqui, mas em vez disso, existem dois pédios, {0001} e {000$\bar{1}$}. Prismas hexagonais e dihexagonais podem estar presentes.

A wurtzita, ZnS, a greenockita, CdS, e a zincita, ZnO, são os minerais mais comuns representativos dessa classe. A Figura 9.22 mostra um cristal de zincita com um prisma hexagonal terminado por uma pirâmide hexagonal em cima e por um pédio embaixo.

622

Simetria–1A$_6$, 6A$_2$. Os eixos de simetria são os mesmos que os da classe 6/*m*2/*m*2/*m* (Fig. 9.20a), mas planos e centro de simetria são escassos. Essa classe é designada de **classe trapezoédrica hexagonal**, segundo a forma geral {*hk$\bar{i}$l*}.

Formas. Os *trapezoedros hexagonais*, {*hk$\bar{i}$l*} *dextrogiro* e {*ih$\bar{k}$l*} *esquerdo*, são formas enantiomorfas, cada uma com 12 faces trapezoédricas (Fig. 9.23). Outras formas que podem estar presentes são: os pinacoides, prismas e bipirâmides hexa-

* N. de R. T.: Além da água-marinha, também existem as variedades gemológicas esmeralda, heliodoro, goshenita, morganita e bixbita (termo exclusivamente gemológico para berilo vermelho-salmão, que a AMI não reconhece).

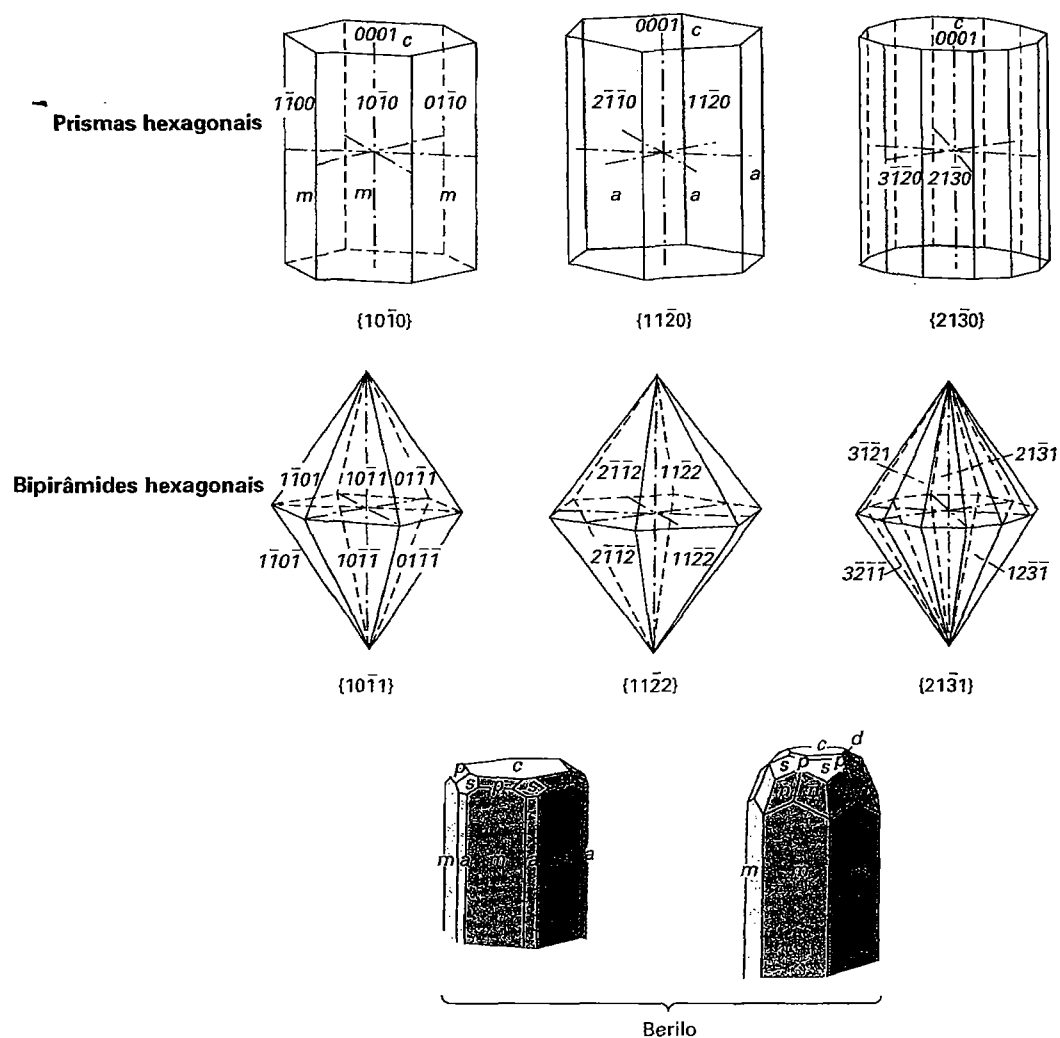



FIGURA 9.21 Formas desenvolvidas comumente e combinações de formas em $6/m2/m2/m$.

6mm

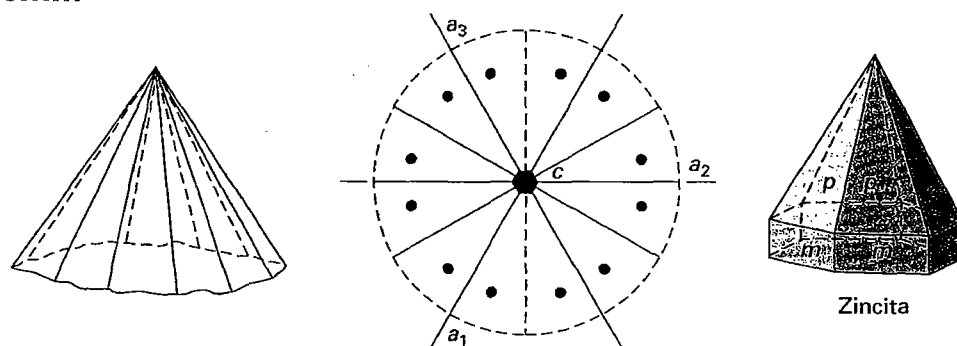



FIGURA 9.22 Pirâmide dihexagonal $\{hk\bar{i}l\}$ e seu estereograma. Essa pirâmide (p) é mostrada em cristais de zincita.

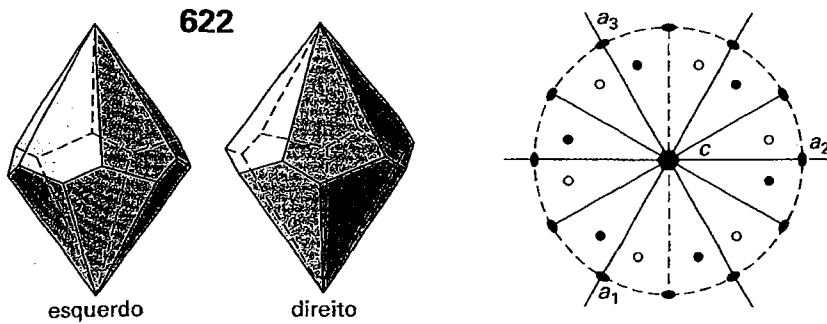



FIGURA 9.23 Trapezoedros hexagonais enantiomórficos, esquerdo e direito, $\{ih\bar{k}l\}$ e $\{hk\bar{i}l\}$, respectivamente. Um estereograma da forma esquerda.

gonais e prismas dihexagonais. A distribuição das formas nos grupos pontuais do sistema hexagonal está listada na Tabela A3.3 do Apêndice 3.

O quartzo de alta temperatura, SiO_2, e a kalsilita, $KAlSiO_4$, são os únicos minerais representantes dessa classe.

6/*m*

Simetria–*i*, 1A$_6$, 1*m*. Existe um eixo vertical de rotação senário com um plano de simetria perpendicular a ele. Essa classe é conhecida como **classe bipiramidal hexagonal**, segundo a forma geral $\{hk\bar{i}l\}$, uma *bipirâmide hexagonal* (Fig. 9.24).

Formas. As formas gerais dessa classe são as *bipirâmides hexagonais*, $\{hk\bar{i}l\}$ positiva e $\{hk\bar{i}l\}$ negativa. Essas formas consistem em 12 faces, seis acima e seis abaixo, que correspondem em posição à metade das faces de uma bipirâmide dihexagonal. O pinacoide e os prismas podem também estar presentes (ver Fig. 9.24). (Ver Tabela A3.3 do Apêndice 3 para combinações de formas.)

Os minerais do grupo da apatita, $Ca_5(PO_4)_3(OH,F,Cl)$, são os principais exemplos que cristalizam nessa classe (ver Estampa IV, nº. 4). A bipirâmide que revela a simetria dessa classe raramente é vista, mas está ilustrada como face μ, na Fig. 9.24.

$\bar{3}$2/*m*

Simetria–1$\bar{A}_3$, 3A$_2$, 3*m*. O eixo de inversão rotatória ternário é o eixo vertical e os 3 eixos de rotação binários são os três eixos cristalográficos horizontais (a_1, a_2 e a_3). Três planos de simetria verticais bifurcam os ângulos entre os eixos horizontais (Figs. 9.25a). Essa classe é conhecida como a **classe escalenoédrica hexagonal**, segundo a forma geral $\{hk\bar{i}l\}$, o *escalenoedro hexagonal*.

Formas

1. *Romboedro positivo* $\{h0\bar{h}l\}$, *negativo* $\{0h\bar{h}l\}$. O romboedro é uma forma constituída por seis faces rômbicas, que correspondem em sua posição às faces alternadas de uma bipirâmide hexagonal A relação entre essas duas formas é mostrada na Fig. 9.25b. O romboedro também pode ser pensado como um cubo deformado na direção de um dos eixos ternários de inversão rotatória (ver Estampa III, nº 6). A deformação pode aparecer tanto como um alongamento no eixo de inversão rotatória, produzindo um ângulo sólido agudo, como uma compressão ao longo do eixo de inversão rotatória, produzindo um ângulo sólido obtuso. Dependendo do ângulo, o romboedro é conhecido como agudo ou obtuso. Dependendo da orientação, o romboedro pode ser positivo ou negativo (Fig. 9.26). Existem vários romboedros que diferem uns dos outros pela inclinação de suas faces com o eixo *c*. O símbolo dos índices do romboedro positivo fundamental é $\{10\bar{1}1\}$ e do romboedro negativo fundamental é $\{01\bar{1}1\}$.
2. *Escalenoedro, positivo* $\{hk\bar{i}l\}$, *negativo* $\{hk\bar{i}l\}$. Essa forma é composta por 12 faces com configuração de triângulos escalenos (Fig. 9.25c), e correspondem em posição a *pa-*

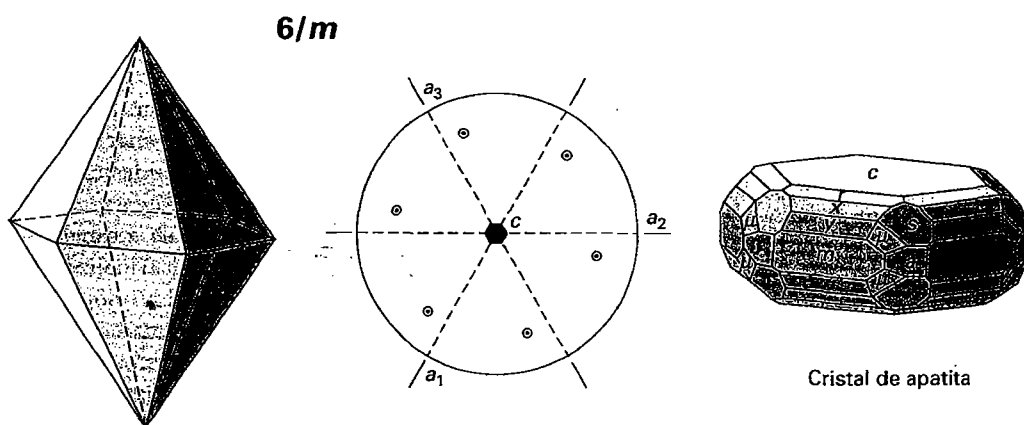



FIGURA 9.24 Bipirâmide hexagonal $\{hk\bar{i}l\}$ e seu estereograma. Por si só, essa forma parece ter maior simetria, mas em combinação com outras formas revela sua baixa simetria. A forma (μ) é a bipirâmide hexagonal no cristal de apatita.

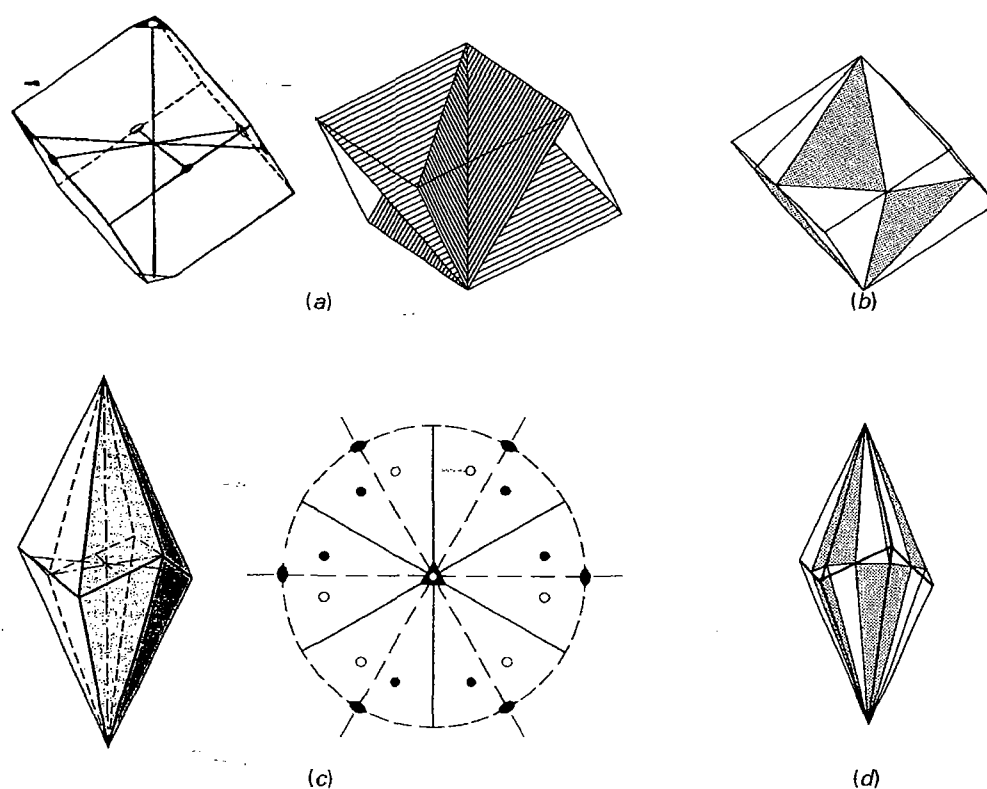



FIGURA 9.25 (a) Eixos e planos de simetria para $\bar{3}2/m$. (b) Relação entre o romboedro $\{h0\bar{h}l\}$ e uma bipirâmide hexagonal $\{hk\bar{i}l\}$. (c) Escalenoedro hexagonal $\{hk\bar{i}l\}$ e seu estereograma. (d) Relação entre o escalenoedro (faces delineadas em negrito) e uma bipirâmide dihexagonal (faces sombreadas).

res alternados das faces de uma bipirâmide dihexagonal (Fig. 9.25d). O escalenoedro é diferenciado da bipirâmide pela aparência em ziguezague das arestas médias. Existem muitos escalenoedros diferentes; o mais frequentemente visto é $\{21\bar{3}1\}$, uma forma comum de calcita; indicada com um *v* nos cristais da Fig. 9.26.

O romboedro e o escalenoedro dessa classe podem combinar-se com as formas encontradas nas classes de simetria hexagonal mais elevada. Consequentemente, eles são encontrados em combinação com prismas hexagonais, prismas dihexagonais, bipirâmide hexagonal e pinacoide (ver cristais de calcita, cabazita e coríndon na Fig. 9.26). A distribuição das formas nos grupos pontuais do sistema hexagonal está listada na Tabela A3.3 do Apêndice 3.

Muitos minerais comuns cristalizam nessa classe. Entre eles está a calcita, $CaCO_3$, e os outros membros do grupo da calcita (Fig. 9.26). Adicionalmente, incluem-se nessa classe minerais como: coríndon, Al_2O_3; hematita, Fe_2O_3; brucita, $Mg(OH)_2$; nitratina, $NaNO_3$, sinônimo de salitre-do-chile; arsênio, As; millerita, NiS; antimônio, Sb; e bismuto, Bi.

3*m*

Simetria–1A_3, 3*m*. O eixo vertical é de rotação ternária, e três planos de simetria interceptam esse eixo (Fig. 9.27a). Na notação Hermann-Mauguin dessa classe, o 3 refere-se ao eixo vertical *c* e o *m* refere-se a três planos perpendiculares aos três eixos horizontais a_1, a_2 e a_3. Esses três planos de simetria interceptam o eixo vertical ternário. Essa classe é conhecida como a **classe piramidal ditrigonal**, segundo a forma geral $\{hk\bar{i}l\}$, uma *pirâmide ditrigonal*. Uma pirâmide ditrigonal e seu estereograma são mostrados na Fig. 9.27a.

Formas. As formas são similares àquelas da classe $\bar{3}2/m$, mas somente com a metade do número de faces. Devido à ausência de eixos binários de rotação, as faces da parte superior dos cristais pertencem a formas diferentes daquelas da parte inferior. Existem quatro possíveis *pirâmides ditrigonais*, com índices $\{hk\bar{i}l\}$, $\{hk\bar{i}l\}$, $\{hk\bar{i}\bar{l}\}$ e $\{kh\bar{i}\bar{l}\}$. Outras formas que podem estar presentes são: pédios, prismas e pirâmides hexagonais, pirâmides trigonais, prismas trigonais e ditrigonais. Existem quatro possíveis pirâmides trigonais com índices $\{h0\bar{h}l\}$ $\{0h\bar{h}l\}$, $\{0h\bar{h}\bar{l}\}$ e $\{h0\bar{h}\bar{l}\}$.

A turmalina (Fig. 9.27b), fotografada para a capa deste livro, é o grupo de minerais mais comum que cristaliza nessa classe. Suas várias formas são comumente exibidas em grandes cristais, e a simetria trigonal também é revelada em cristais que são seccionados perpendicularmente ao eixo *c* (como o da capa). Além disso, os membros da série proustita, Ag_3AsS_3 – pirargirita, Ag_3SbS_3, e a alunita, $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$, cristalizam nessa classe.

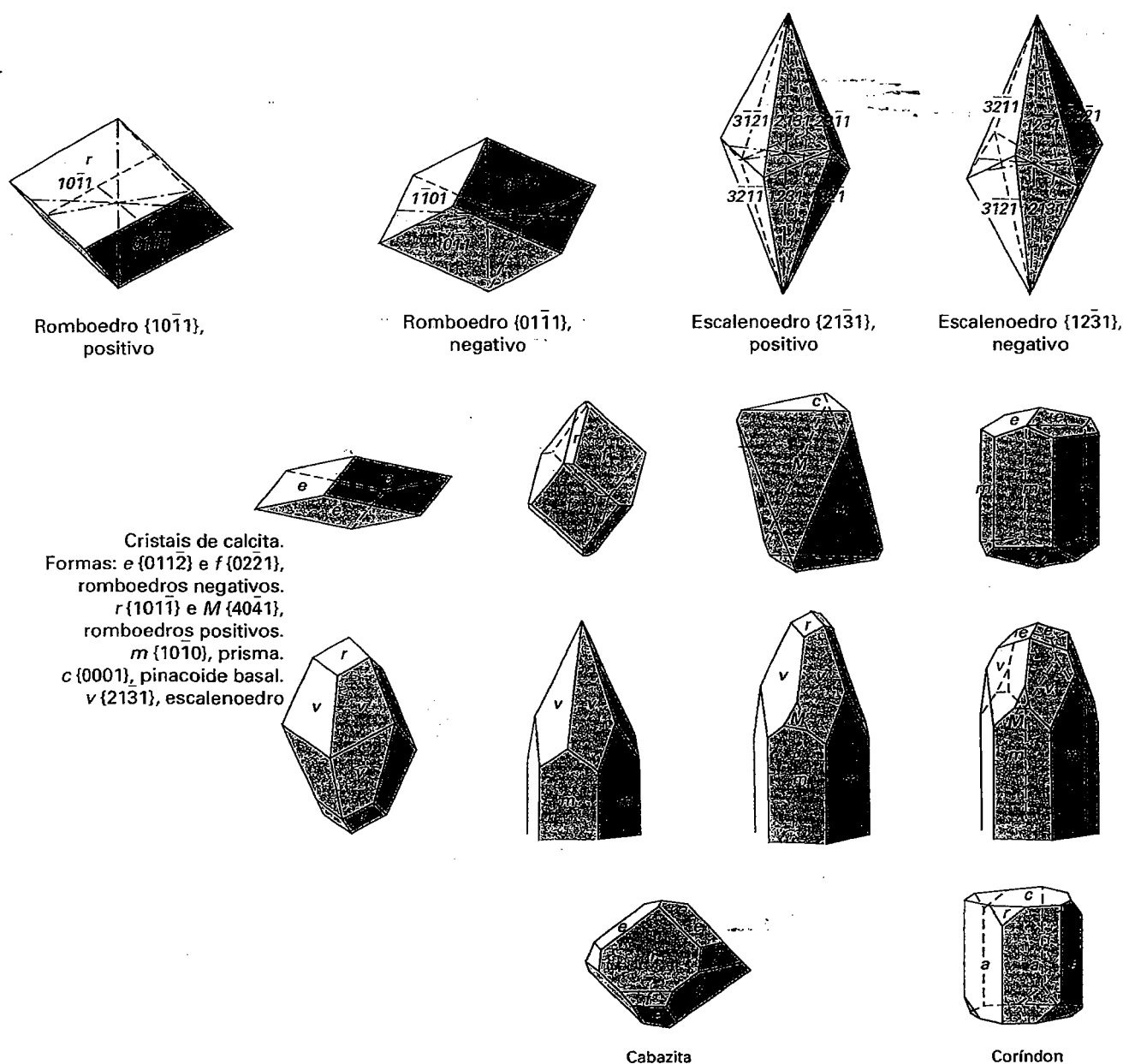



FIGURA 9.26 Formas desenvolvidas comumente e combinações de formas em $\bar{3}2/m$.

32

Simetria–$1A_3$, $3A_2$. O eixo cristalográfico vertical é um eixo de rotação ternário e os três eixos cristalográficos horizontais são eixos de rotação binários. Os eixos de simetria são similares aos da classe $\bar{3}2/m$, mas os planos de simetria estão ausentes. A classe é referida como a **classe trapezoédrica trigonal**, segundo a forma geral $\{hk\bar{i}l\}$, o *trapezoedro trigonal* (Fig. 9.28). Tanto um trapezoedro trigonal positivo direito como um positivo esquerdo podem se desenvolver (Fig. 9.28a).

Formas. Existem quatro *trapezoedros trigonais*, cada um composto de seis faces em forma de trapézio. Seus índices de Miller são $\{hk\bar{i}l\}$, $\{\bar{i}\bar{k}\bar{h}l\}$, $\{kh\bar{i}l\}$ e $\{\bar{k}\bar{i}\bar{h}l\}$. Essas formas podem ser agrupadas em dois pares enantiomórficos, cada qual com uma forma direita e esquerda (Fig. 9.28a). Outras formas que podem estar presentes são pinacoides, prismas trigonais, prisma hexagonal, prismas ditrigonais e romboedros. A distribuição das formas nos grupos pontuais do sistema hexagonal é dada na Tabela A3.3 do Apêndice 3.

O quartzo de baixa temperatura, SiO_2, é o mineral mais comum que se cristaliza nessa classe. Só raramente são vistas pequenas faces do trapezoedro trigonal (x), em cristais de quartzo (em combinação com faces prismáticas), mas quando elas estão presentes, os cristais podem ser distinguidos como destros ou sinistros (Fig. 9.28b) baseado na presença delas.

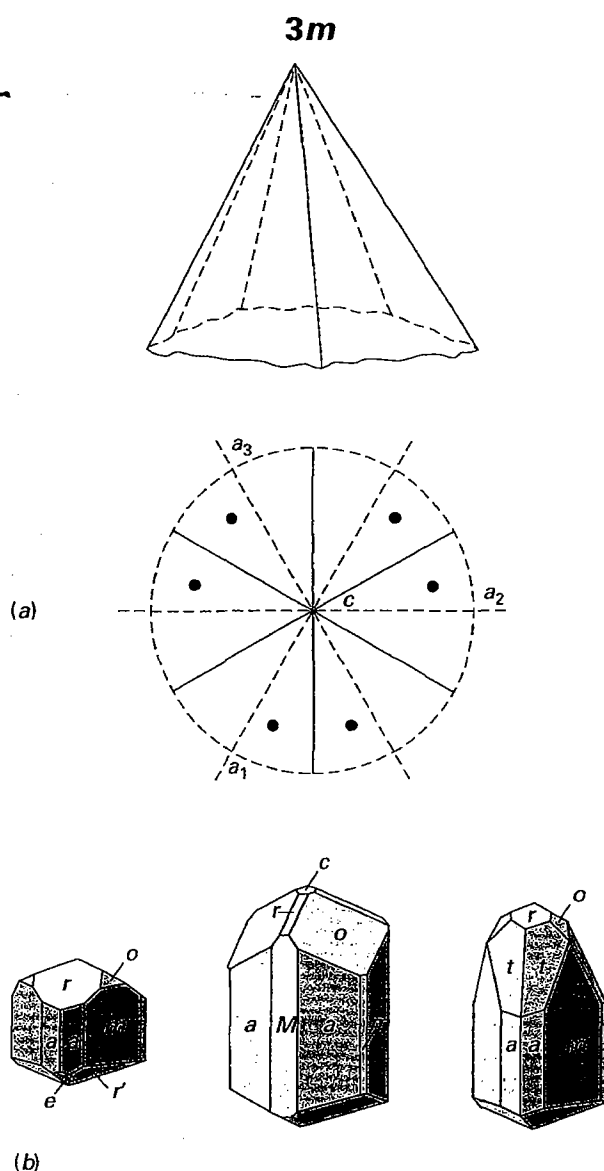



FIGURA 9.27 (a) Pirâmide ditrigonal $\{hk\bar{i}l\}$ e seu estereograma. Na orientação convencional dos elementos de simetria dessa classe cristalina, os planos de simetria são perpendiculares a a_1, a_2 e a_3. (b) Cristais de turmalinas mostrando simetria 3*m* com várias combinações de formas.

Com uma face do prisma posicionada de frente para observador e se as faces trapezoédricas trigonais, *x*, truncarem as arestas entre o prisma e as faces do romboedro no topo à direita, este será destro; se à esquerda, este será sinistro. As faces marcadas com um *s* são bipirâmides trigonais (na Fig. 9.28b).

O cinábrio, HgS, e o mineral raro berlinita, $AlPO_4$, também cristalizam nessa classe.

$\bar{3}$

Simetria–$1\bar{A}_3$. O eixo vertical é um eixo de inversão rotatória ternário. Isto é equivalente a um eixo de rotação ternário e a um centro de simetria. Essa classe é conhecida como a **classe romboédrica**, segundo a forma geral $\{hk\bar{i}l\}$, um *romboedro* (Fig. 9.29).

Formas. A forma geral dessa classe são quatro *romboedros* diferentes, correspondendo cada um a seis faces da bipirâmide dihexagonal. Se um deles aparecesse sozinho em um cristal, teria a simetria morfológica da classe $\bar{3}2/m$. Somente em combinação com outras formas é que sua verdadeira simetria torna-se aparente. O pinacoide {0001} e prismas hexagonais podem estar presentes. (Ver Tabela A3.3 do Apêndice 3, para combinações de formas.)

A dolomita, $CaMg(CO_3)_2$, é o mineral mais comum que cristaliza nessa classe; outros representantes são: ilmenita, $FeTiO_3$; willemita, Zn_2SiO_4; e fenaquita, Be_2SiO_4.

Sistema isométrico

Eixos cristalográficos. As formas das classes do sistema isométrico têm como referência três eixos de igual comprimento formando ângulos retos entre si. Como os eixos são idênticos, todos são permutáveis e designados pela letra *a*. Quando orientado corretamente, a_1 é horizontal e está orientado de frente (+) para trás, a_2 é horizontal, da direita (+) para a esquerda (−), e a_3 é vertical (Fig. 9.30).

Na notação Hermann-Mauguin, o primeiro número (4, $\bar{4}$ ou 2) refere-se aos três eixos cristalográficos a_1, a_2 e a_3. Se o número for 4 ou $\bar{4}$, *significa que há 3 eixos de rotação ou inversão quaternários* coincidentes com os três eixos cristalográficos. Se for 2, há 3 eixos binários coincidentes com os três eixos cristalográficos. O segundo número ($\bar{3}$ ou 3) refere-se as quatro direções diagonais de simetria ternária, entre os vértices de um cubo (Fig. 9.31a). O terceiro número ou símbolo (se houver) refere-se aos elementos de simetria entre os seis pares de arestas opostas do cubo (Fig. 9.31a). Se for 2 (como em 432), existem 6 eixos binários perpendiculares às arestas, se for *m* (como em $\bar{4}3m$), há seis planos de simetria e se for 2/*m* (como em $4/m\bar{3}2/m$), há 6 eixos binários com planos de simetria perpendiculares a eles.

Símbolos das formas. Embora o símbolo de uma face qualquer de uma forma cristalina possa ser utilizado como símbolo dessa forma (porque todas as faces de uma forma têm a mesma relação com os eixos), é convencional, quando possível, usar aquele em que *h*, *k* e *l* são todos positivos. Em formas que têm duas ou mais faces com *h*, *k*, *l* positivos, a regra seguida é a de assumir a forma com símbolo $k < h < l$. Por exemplo, a forma com um símbolo de face (123) também tem faces com símbolos (132), (213), (231), (312) e (321). Seguindo a regra, {123} deve ser tomado como o símbolo da forma, pois $h < k < l$.

Ao dar os ângulos ϕ e ρ de uma forma, costuma-se dar apenas para uma face; os outros podem ser determinados conhecendo-se a simetria. A face para o qual essas coordenadas são dadas são as de menores valores de ϕ e ρ. Essa é a face da forma em que $h < k < l$.

$4/m\bar{3}2/m$

Simetria–$3A_4$, $4\bar{A}_3$, $6A_2$, 9*m*. Os três eixos cristalográficos são eixos de rotação quaternários. Existem também quatro eixos de simetria ternária, diagonais de rotoinversão; esses eixos emergem no meio de cada um dos octantes formados pela intersecção dos eixos cristalográficos. Há seis direções diagonais de

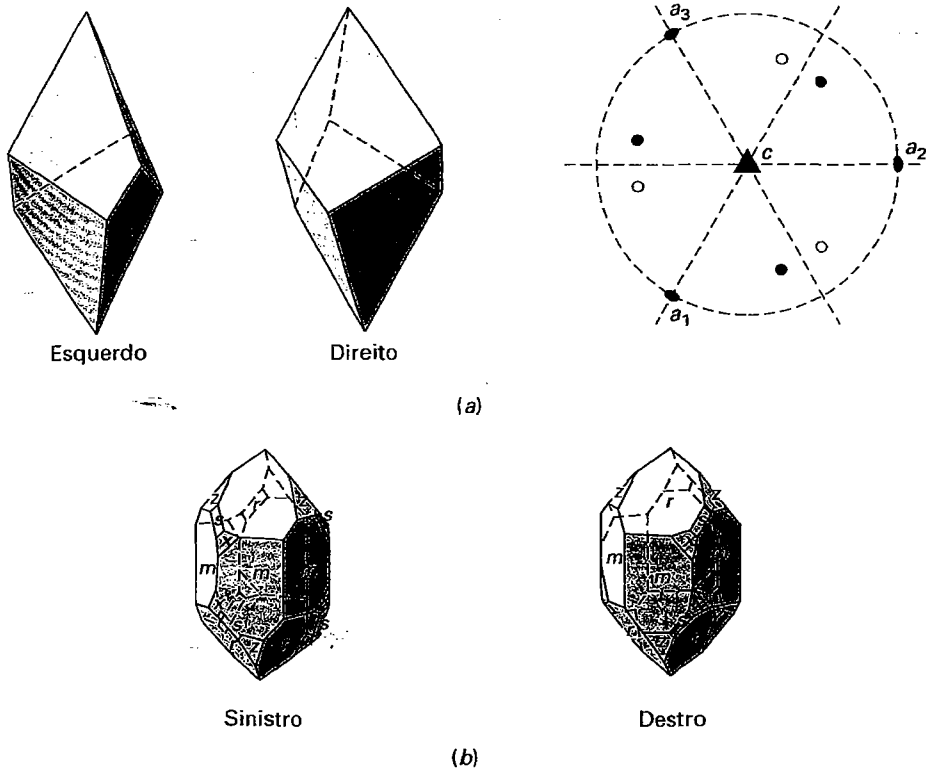



FIGURA 9.28 (a) Trapezoedro trigonal {hkil}, com formas positiva esquerda e positiva direita, com um estereograma da forma positiva direita. (b) Cristais de quartzo sinistro e destro. As faces trapezoédricas trigonais estão marcadas com *x* e sua colocação determina a orientação do cristal.

rotação binária, cada uma das quais bifurcando um dos ângulos entre dois dos eixos cristalográficos. Existe também um centro de simetria, porque $\bar{3}$ é equivalente a 3 + *i*. Esses elementos de simetria são mostrados na Fig. 9.31a em um cubo.

Essa classe tem nove planos de simetria. Três deles são conhecidos como planos axiais, pois cada um inclui dois eixos cristalográficos, e seis são planos diagonais, pois cada um bifurca o ângulo entre dois dos planos axiais (Fig. 9.31b). Essa combinação de elementos de simetria define a mais alta simetria possível nos cristais. *Todas as formas cristalinas e todas as combinações de formas que pertencem a essa categoria devem mostrar a sua simetria completa.* É importante lembrar que, nessa classe, os três eixos cristalográficos são eixos de rotação quaternários. Assim, os eixos cristalográficos podem facilmente ser localizados e, o cristal, adequadamente orientado. O *hexaoctaedro*, de forma geral {*hkl*}, a partir do qual a **classe hexoctaédrica** deriva o seu nome, é mostrado na Fig. 9.31c com um estereograma.

Formas. As ilustrações das formas mais comuns e combinações de formas nessa classe são apresentadas nas Figs. 9.32 e 9.33. As Figuras 6.36 (34) a (48) ilustram todas as 15 formas isométricas.

1. *Cubo* {001}. O cubo é composto por seis faces quadradas que fazem ângulos de 90° umas com as outras. Cada face intercepta um dos eixos cristalográficos e é paralela aos outros dois.
2. *Octaedro* {111}. O octaedro é composto por oito faces triangulares equiláteras, cada qual intercepta igualmente os três eixos cristalográficos. Quando em combinação com um cubo, o octaedro pode ser reconhecido por suas oito faces similares, cada uma das quais é igualmente inclinada sobre os três eixos cristalográficos. Geralmente, as faces de um octaedro truncam simetricamente os vértices de um cubo (Fig. 9.32)

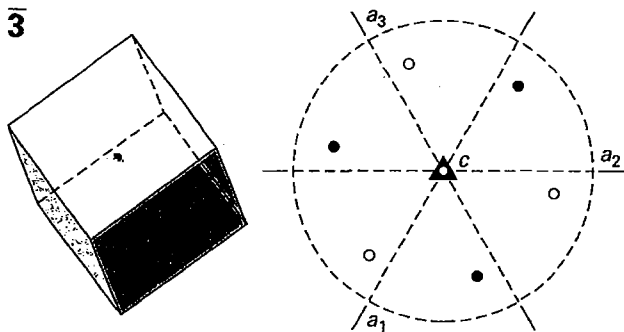



FIGURA 9.29 Romboedro {hkil} e seu estereograma.

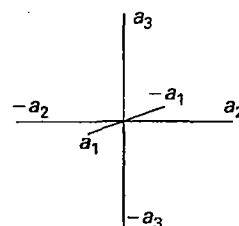



FIGURA 9.30 Eixos de um cristal isométrico e suas orientações.

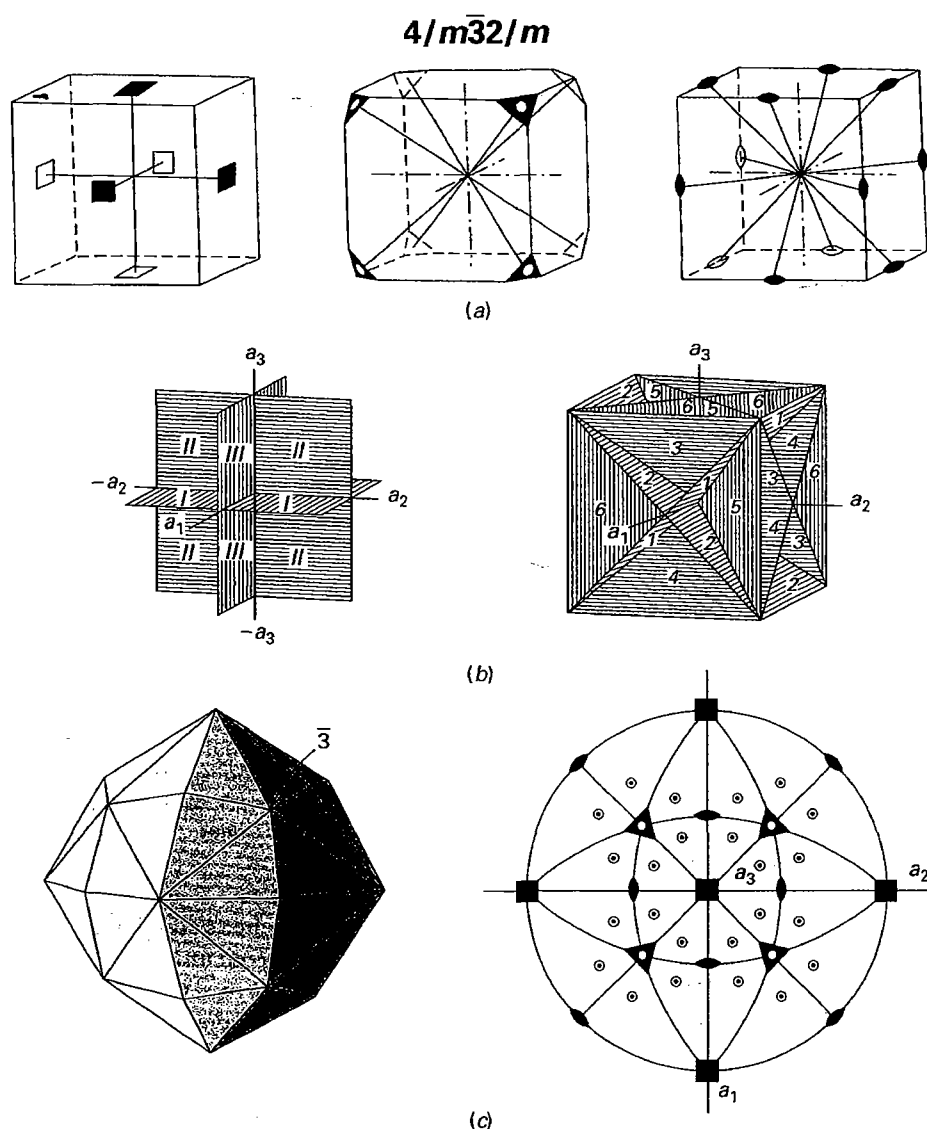



FIGURA 9.31 (a) Eixos de simetria e (b) planos de simetria para 4/$m\bar{3}$2/m, e (c) o hexaoctaedro {hkl} e seu estereograma. A localização de um $\bar{3}$ é notada no modelo.

3. *Rombododecaedro ou dodecaedro rômbico* {011}. O dodecaedro é composto por 12 faces em forma de losango*. Cada face intercepta igualmente dois dos eixos cristalográficos e é paralela ao terceiro. Um rombododecaedro pode ser a única forma de um cristal ou pode desenvolver em combinação de um rombododecaedro e um cubo; de um rombododecaedro e um octaedro; e de um cubo, octaedro e rombododecaedro (ver Fig. 9.32). As faces de um rombododecaedro truncam os vértices, tanto do cubo como do octaedro.
4. *Tetrahexaedro* {0*kl*}. O tetrahexaedro é composto por 24 faces, com configuração de triângulos isósceles, cada uma intercepta um eixo a uma distância unitária, o segundo eixo a algum múltiplo e é paralela ao terceiro. Ocorrem vários tetrahexaedros que diferem uns dos outros em relação à inclinação das suas faces. O mais comum é {012}. Os índices das outras formas são {013}, {014}, {023} e assim por diante, ou em geral, {0*kl*}. Para identificar um tetrahexaedro, é útil avaliar o seu nome: *tetra* = 4, *hexa* = 6 (número de faces de um cubo); cada face do cubo é elevada em outras quatro faces triangulares, como na Fig. 9.32. Um tetrahexaedro também pode se combinar com um cubo, com suas bordas biseladas por todas as faces de uma tetrahexaedro (como na Fig. 9.32).
5. *Trapezoedro* {*hhl*}. O trapezoedro é composto por 24 faces, configuradas em trapézio, sendo que cada uma delas intercepta um dos eixos cristalográficos a uma distância unitária, e, os outros dois, a múltiplos iguais. Existem várias trapezoedros com faces em diferentes ângulos de inclinação, mas o mais comum é {112} (Fig. 9.33). A Figura 9.33 mostra um trapezoedro comum *n* {112} truncando as arestas do rombododecaedro. Ambas as formas por si só, e em combinação, são comuns no grupo de minerais da granada (ver Estampa IV, nº 7).
6. *Trioctaedro* {*hll*}. O trioctaedro é composto por 24 faces com configuração de triângulos isósceles, cada uma das quais intercepta dois eixos cristalográfica a uma distân-

* N. de R.T.: Também chamado de "rombo".

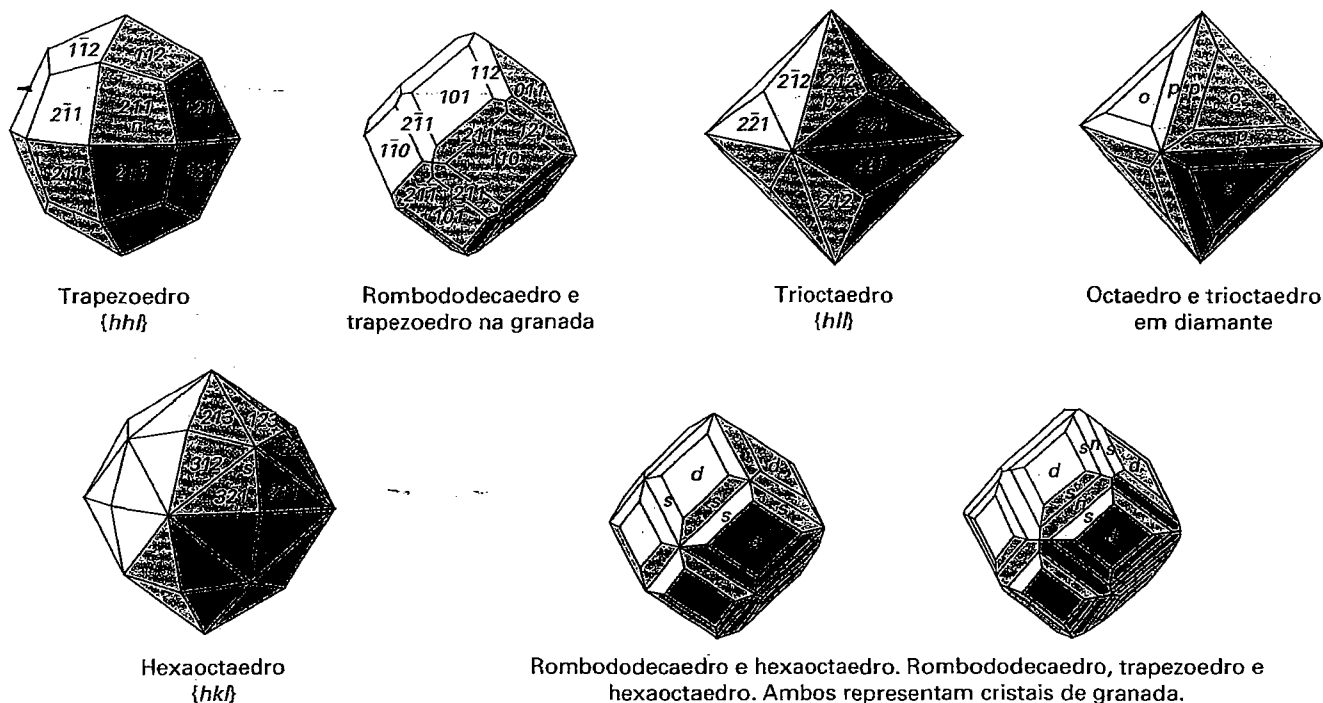
FIGURA 9.32 Algumas das formas comumente desenvolvidas (formas fechadas) e combinações de formas em $4/m\bar{3}2/m$ (ver também Fig. 9.33).

cia unitária, e terceiro eixo em algum múltiplo. Existem vários trioctaedros, cujas faces possuem diferentes inclinações, mas a mais comum é a {122} (Fig. 9.33). O trioctaedro é uma forma que pode ser considerada como um octaedro (com 8 faces), em que cada uma dessas faces foi elevada para acomodar três outras (indicado pelo *tri*). A Figura 9.33 mostra uma combinação de um octaedro com um trioctaedro.

7. *Hexaoctaedro* {*hkl*}. O hexaoctaedro é composto por 48 faces triangulares, cada uma delas intercepta os três eixos cristalográficos em diferentes comprimentos. Existem vários hexaoctaedros que têm diferentes relações de interseções axiais. Um hexaoctaedro comum tem os índices {123}. Outros hexaoctaedros têm os índices {124}, {135}, e assim por diante, ou, em geral, {*hkl*}. Um hexaoctaedro pode ser a forma única de um cristal ou pode ocorrer em combinação com outras formas isométricas (Fig. 9.33).

Determinação dos índices de formas. Na determinação das formas presentes em qualquer cristal nessa classe, é necessário, em primeiro lugar, localizar os eixos cristalográficos (eixos de simetria quaternária). Uma vez orientados por esses eixos, as formas podem ser avaliadas pelo número de faces e pela quantidade de eixos interceptados. As faces do cubo, do dodecaedro e do octaedro são facilmente reconhecidas, já que interceptam, respectivamente, um, dois e três eixos a distâncias unitárias. Os índices podem ser rapidamente obtidos para as faces de outras formas que truncam simetricamente as arestas entre faces conhecidas. As somas algébricas dos índices *h*, *k* e *l* de duas faces dão os índices da face que trunca simetricamente a aresta entre elas. Assim, na Fig. 9.33, a soma algébrica das duas faces do dodecaedro (101) e (011) é (112), ou os índices de uma face do trapezoedro.

Ocorrência de formas isométricas na classe $4/m\ \bar{3}2/m$. O cubo, o octaedro e o rombododecaedro são as formas isométricas mais comuns. O trapezoedro é frequentemente observado como a única forma de alguns minerais. O tetrahexaedro, o trioctaedro e o hexaoctaedro são raros e, normalmente, observados apenas como pequenas facetas em combinações. A distribuição das formas nos grupos pontuais do sistema isométrico está listada na Tabela A3.4 do Apêndice 3.

FIGURA 9.33 Formas desenvolvidas comumente e combinações de formas em $4/m\bar{3}2/m$ (ver também Fig. 9.32).

Inúmeros minerais cristalizam nessa classe. Alguns dos mais comuns são:

analcima	ouro
cobre (ver Estampa I, nº 3)	halita
cuprita	prata
diamante (ver Estampa I, nº 5)	grupo do espinélio
fluorita (ver Estampa III, nº 5)	silvita
galena (ver Estampa I, nº 8)	uraninita
granada* (ver Estampa IV, nº 7)	lazurita

$\bar{4}3m$

Simetria–$3\bar{A}_4$, $4A_3$, 6*m*. Os três eixos cristalográficos são eixos de inversão rotatória quaternários. Os quatro eixos diagonais são eixos de rotação ternários, e há seis planos diagonais de simetria, os mesmos planos mostrados na Fig. 9.31b para a classe $4/m\bar{3}2/m$. A localização de todos esses elementos de simetria é mostrado na Fig. 9.34a. Essa classe é conhecida como **classe hexatetraédrica**, segundo a forma geral $\{hkl\}$, o *hexatetraedro* (Fig. 9.34c).

Formas

1. Tetraedro, $\{111\}$ positivo, $\{1\bar{1}1\}$ negativo. O tetraedro é composto por quatro faces configuradas como triângulos equiláteros, cada uma das quais intercepta todos os eixos cristalográficos em comprimentos iguais. A forma tetraédrica pode ser considerada como derivada do octaedro da classe $4/m\bar{3}2/m$ pela ausência das faces alternadas e da extensão das outras, como mostrado na Fig. 9.34b. O tetraedro positivo $\{111\}$ é mostrado na Fig. 9.34a. Se as outras quatro faces do octaedro na Fig. 9.34b tivessem sido prolongadas, o tetraedro resultante teria tido uma orientação diferente, resultando no tetraedro negativo $\{1\bar{1}1\}$, como mostrado na Fig. 9.35. Os aspectos dos tetraedros positivos e negativos são geometricamente idênticos. Ambos devem ser reconhecidos, porque podem ocorrer juntos (como mostrado na Fig. 9.35). Se os tetraedros positivos e negativos são igualmente desenvolvidos sobre o mesmo cristal, a associação não pode ser distinguida de um octaedro, salvo se, como habitualmente acontece, as faces das duas formas diferentes exibirem brilhos, corrosões ou estriações que serviriam para diferenciá-los. Várias formas e combinações de formas são possíveis com o tetraedro (Fig. 9.35).
2. *Tritetraedro,* $\{hhl\}$ *positivo,* $\{h\bar{h}l\}$ *negativo.* Essas formas, com 12 faces, podem ser vistas como um tetraedro, com cada uma das faces elevada para acomodar três outras (Fig. 9.35). A forma positiva pode virar negativa por uma rotação de 90° sobre o eixo vertical.
3. *Deltoidedodecaedro,* $\{hll\}$ *positivo,* $\{h\bar{l}l\}$ *negativo.* Essa é uma forma de 12 faces, na qual 3 faces de quatro lados substituem 1 face do tetraedro (Fig. 9.35).
4. *Hexatetraedro,* $\{hkl\}$ *positivo,* $\{h\bar{k}l\}$ *negativo.* O hexatetraedro tem 24 faces que podem ser vistas como um tetraedro, e cada uma das faces foi elevada para acomodar outras 6 (Fig. 9.35).

Os membros da série tetraedrita-tennantita, $(Cu,Fe,Zn,Ag)_{12}Sb_4S_{13}$ a $(Cu,Fe,Zn,Ag)_{12}As_4S_{13}$, são os únicos minerais comuns que normalmente exibem formas hexatetraédricas distintas. A esfalerita, ZnS, ocasionalmente apresenta-as, mas comumente seus cristais são complexos e malformados (ver Estampa I, nº 9.)

* N. de R.T.: Trata-se de um grupo de minerais.

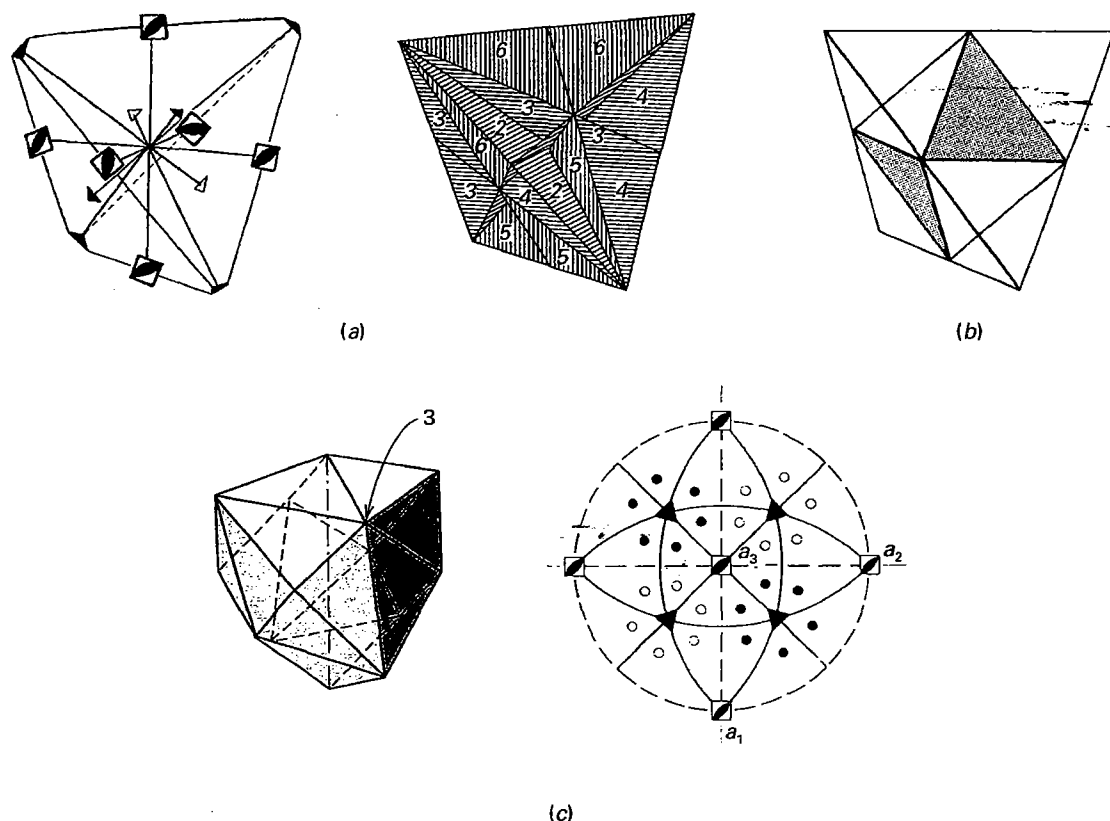



FIGURA 9.34 (a) Eixos e planos de simetria para $\bar{4}3m$. (b) Relação do octaedro (forma interna com faces sombreadas) e do tetraedro. (c) Hexatetraedro $\{hkl\}$ e seu estereograma. O 3 indica a localização de 1 eixo ternário no modelo.

$2/m\bar{3}$

Simetria–$3A_2$, $4\bar{A}_3$, $3m$. Os três eixos cristalográficos são eixos de rotação binários, os quatro eixos diagonais, cada um dos quais emergindo no meio de um octante, são eixos de inversão rotatória ternários; os três planos axiais são planos de simetria. Essa classe tem um centro de simetria, porque $\bar{3}$ é equivalente a $3 + i$. Ela é conhecida como a **classe diploédrica**, segundo a forma geral $\{hkl\}$, o *diploide* positivo (Fig. 9.36).

Formas

1. *Piritoedro, $\{h0l\}$ positivo, $\{0kl\}$ negativo.* Essa forma é composta por 12 faces pentagonais, cada uma das quais intercepta um eixo cristalográfico a uma distância unitária, intercepta o segundo eixo em algum múltiplo dessa unidade e é paralela ao terceiro. Uma rotação de cerca de 90° no eixo cristalográfico traz o piritoedro positivo para a posição negativa. Há uma série de piritoedros que diferem uns dos outros com relação à inclinação das suas faces. O piritoedro positivo mais comum tem índices $\{102\}$ (Fig. 9.37). Essa figura mostra também o piritoedro negativo correspondente.
2. *Diploedro, $\{hkl\}$ positivo, $\{khl\}$ negativo.* O diploedro é uma forma rara composta por 24 faces (ver Fig. 9.36), que correspondem à metade das faces de um hexaoctaedro.

O diploedro pode ser imaginado como tendo duas faces formadas sobre cada face do piritoedro. Tal como no caso do piritoedro, uma rotação de cerca de 90° em torno de um dos eixos cristalográficos traz o diploedro positivo para a posição negativa.

Além do piritoedro e do diploedro, podem estar presentes nessa classe o cubo, o rombododecaedro, o octaedro, o trapezoedro e o trioctaedro. Em alguns cristais, essas formas podem aparecer isoladas e estar desenvolvidas com tamanha perfeição que não podem distinguir-se das formas da classe $4/m\bar{3}2/m$. Isso acontece muitas vezes com octaedros e cubos de pirita. Normalmente, porém, a presença de linhas de estriação, ou figuras de corrosão, mostra que eles estão em conformidade com a simetria da classe $2/m\bar{3}$. Isso é mostrado na Fig. 9.37 por um cubo de pirita com estrias características, evidenciando a menor simetria (as estrias estão em três direções diferentes). O piritoedro pode combinar-se com as formas da classe hexoctaédrica, e além destas, com o cubo e o diploedro $\{124\}$ (Fig. 9.37). A distribuição das formas nos grupos pontuais do sistema isométrico está listada na Tabela A3.4 do Apêndice 3.

O mineral mais comum cristalizado nessa classe é a pirita, FeS_2. Outros minerais raros são os membros da série skutterudita-níquelskutterudita, $CoAs_{2-3}$ para $NiAs_{2-3}$; gersdorffita, NiAsS e sperrylita, $PtAs_2$.

Tetraédricos
positivo {111} e negativo {$1\bar{1}1$}

Combinação (+) e (−)

Tritetraedro {*hhl*}

Deltoidedodecaedro {*hll*}

Hexatetraedro positivo {*hkl*}

Combinação de cubo e tetraedro

Tetraedro e dodecaedro

Dodecaedro, cubo e tetraedro

Tetraedro e tritetraedro

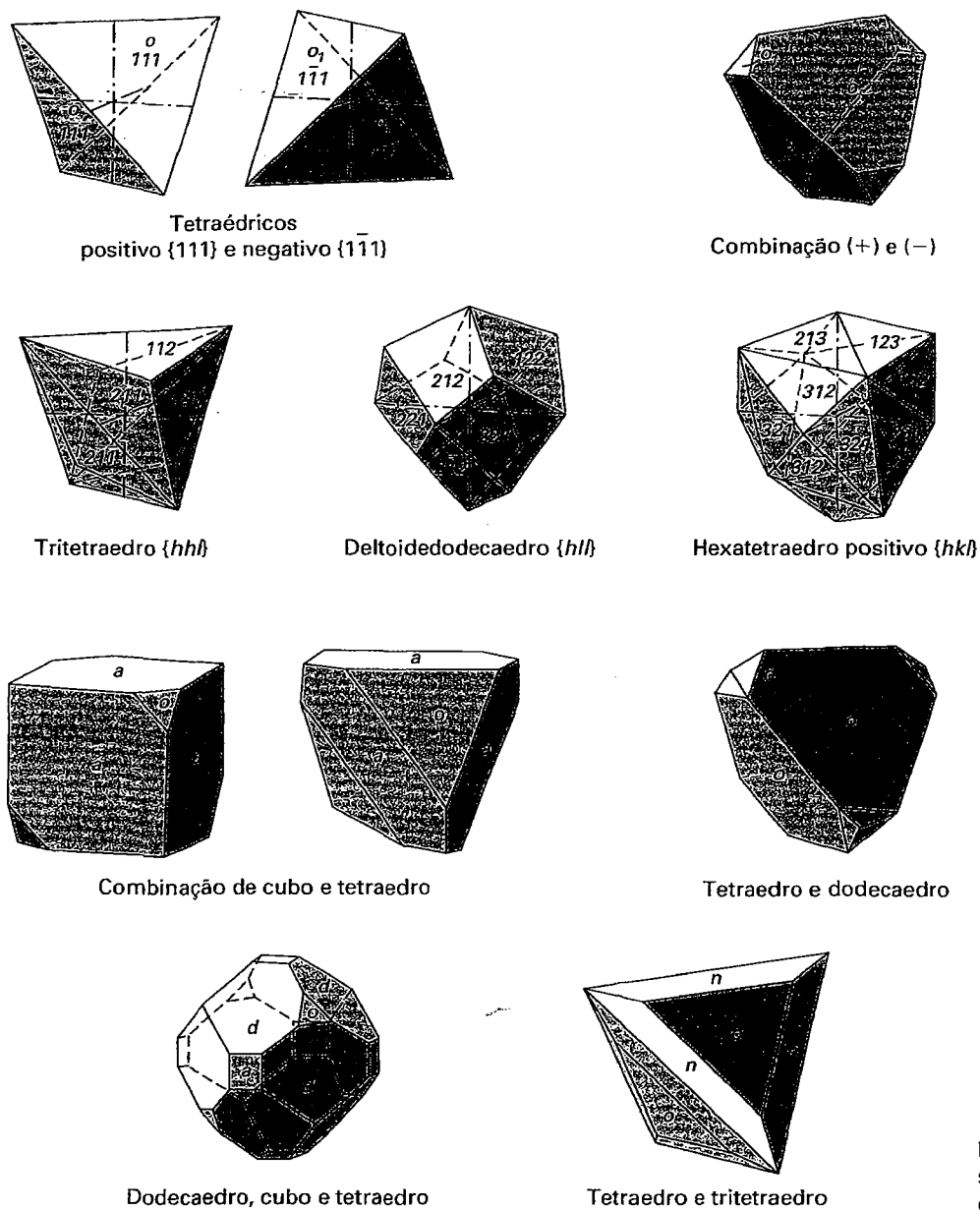



FIGURA 9.35 Formas comumente desenvolvidas e combinações de formas em $\bar{4}3m$.

2/m$\bar{3}$

Diploedro

(*a*)

(*b*)

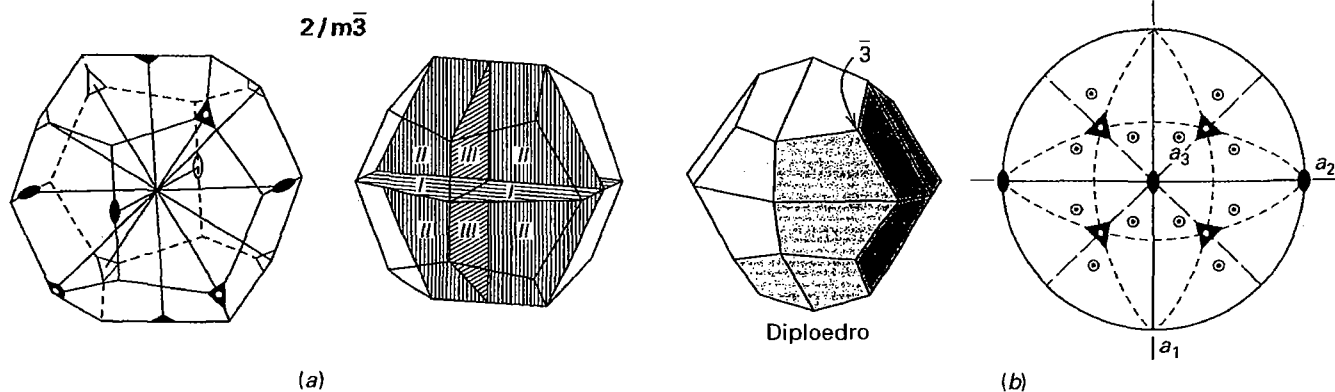



FIGURA 9.36 (a) Eixos e planos de simetria para 2/*m*$\bar{3}$; (b) o diploedro {*hkl*} e seu estereograma. O $\bar{3}$ é a localização de um eixo $\bar{3}$ de inversão rotatória no modelo.

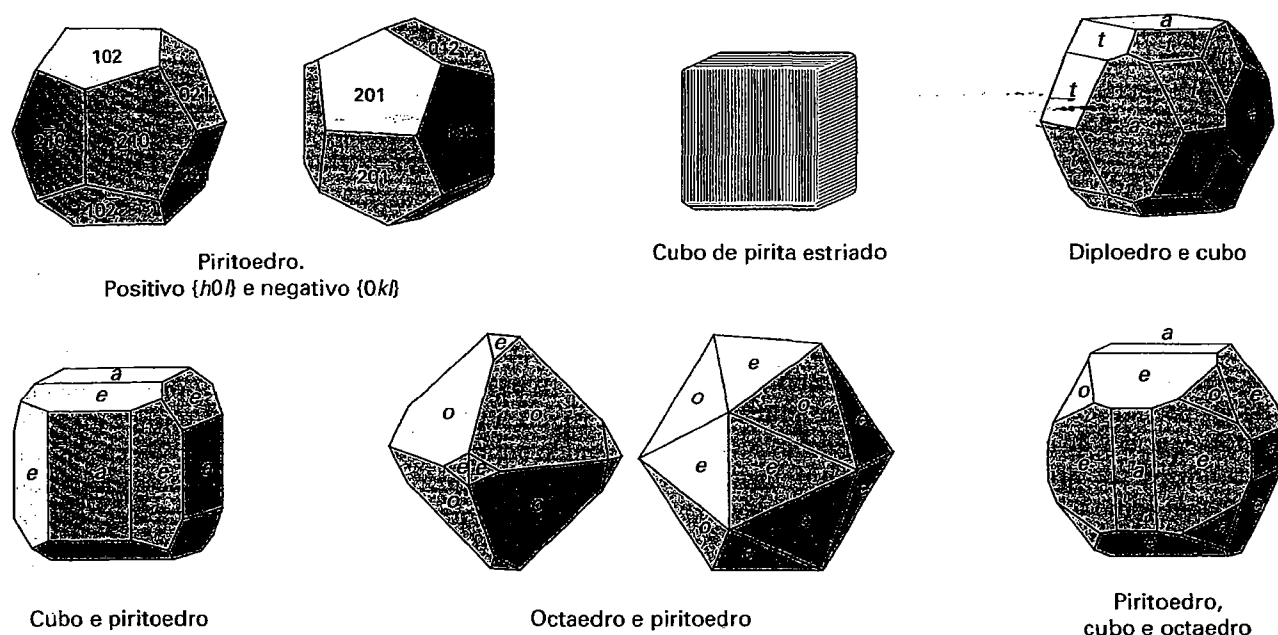



FIGURA 9.37 Formas comumente desenvolvidas e combinações de formas em $2/m\bar{3}$. O mineral pirita ocorre nessas formas, especialmente a do cubo estriado e do piritoedro.

23

Simetria–$3A_2$, $4A_3$. Os três eixos cristalográficos são eixos de rotação binários, e os quatro eixos de direções diagonais são de simetria ternária. Essa classe é conhecida como a **classe tetartoédrica**, segundo a forma geral $\{hkl\}$, um *tetartoedro* (Fig. 9.38).

Formas. Existem quatro formas distintas de *tetartoedro*: direito positivo $\{hkl\}$, esquerdo positivo $\{khl\}$, direito negativo $\{khl\}$ e esquerdo negativo $\{hkl\}$. Compreendem dois pares enantiomorfos, positivo direito e esquerdo, e negativo direito e esquerdo. Outras formas que podem estar presentes em combinação com o tetartoedro são o cubo, o rombododecaedro, o piritoedro, o tetraedro, o dodecaedro e o deltoidedodecaedro. A cobaltita, (Co,Fe)AsS, é o mineral representativo mais comum que cristaliza nessa classe.

Características dos cristais isométricos

Quatro eixos de simetria ternária são comuns a todos os cristais isométricos. Os cristais desenvolvidos simetricamente são equidimensionais nas três direções dos eixos cristalográficos. Os cristais geralmente mostram faces que são quadrados, triângulos equiláteros ou essas figuras com vértices truncados. Todas as formas são *formas fechadas*. Os cristais são caracterizados por um grande número de faces semelhantes; o menor número de faces de qualquer forma na classe hexaoctaédrica é seis. A distribuição das formas nos grupos pontuais do sistema isométrico está listada na Tabela A3.4 do Apêndice 3.

Os *ângulos interfaciais* de faces cristalinas comuns no sistema isométrico podem ser úteis no reconhecimento das formas mais comuns. Eles são os seguintes:

Cubo (100) $\wedge$ cubo (010) = 90°00′
Octaedro (111) $\wedge$ octaedro $(\bar{1}11)$ = 70°32′

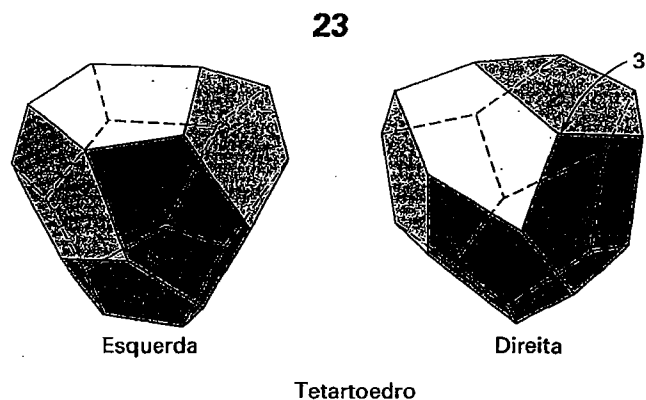
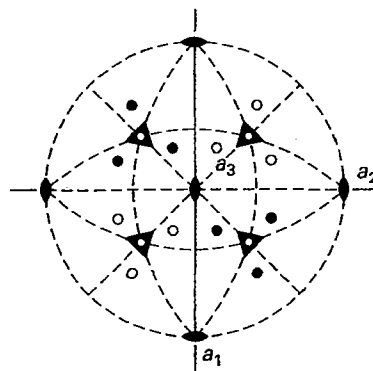



FIGURA 9.38 Formas enantiomorfas do tetartoedro. Esquerda positiva e direita positiva, e um estereograma da forma direita positiva $\{hkl\}$. O 3 localiza 1 dos eixos ternários no modelo direito positivo.

Dodecaedro (011) ∧ dodecaedro (101) = 60°00′
Cubo (100) ∧ octaedro (111) = 54°44′
Cubo (100) ∧ dodecaedro (110) = 45°00′
Octaedro (111) ∧ dodecaedro (110) = 35°16′

Representações de alguns grupos espaciais

A notação de grupos espaciais é uma "abreviatura" elegante e poderosa para a caracterização e descrição da estrutura interna do material cristalino. Esta seção aborda como elementos de grupos espaciais tridimensionais são representados graficamente em duas dimensões, e, também, sobre a relação da notação de grupo espacial para morfologia e estrutura. Isso tem como base os conceitos de retículos tridimensionais (os 14 tipos de retículos de Bravais, ver Figs. 7.16 e 7.17), componentes de eixos helicoidais translacionais (Fig. 7.21), planos deslizates e sua relação com a simetria morfológica e símbolos de grupos espaciais. Com a compreensão desses conceitos e dos exemplos que se seguem, será possível avaliar outros grupos espaciais que não estão especificamente discutidos aqui.

Determinação do grupo espacial

Para ajudar na compreensão dos 230 grupos espaciais descritos anteriormente (ver Tabela 7.4), seguem os vários conceitos envolvidos nas suas derivações. Como a discussão de todos esses grupos é uma tarefa morosa e complexa, apenas alguns grupos espaciais representativos que são comuns em minerais de rochas serão aqui apresentados como exemplos.

No sistema triclínico, apenas dois grupos espaciais possíveis podem ocorrer, isto é, $P1$ e $P\bar{1}$. Essas são as combinações possíveis entre os dois grupos pontuais no sistema triclínico, 1 e $\bar{1}$ (ver Tabela 6.3), e o único tipo de retículo possível, *P* (ver Fig. 7.17). Em contrapartida, no sistema monoclínico, três grupos pontuais (2, *m* e *2/m*) e dois tipos de retículos (*P* e *I*) devem ser considerados. Aqui, um dos grupos pontuais (2) e os dois tipos possíveis de retículos *P* e *I* (*I* no sistema monoclínico pode ser transposto para *A*, *B* ou *C* por uma diferente escolha dos eixos coordenados; ver Fig. 7.17) são avaliados. As quatro possíveis notações do grupo espacial são $P2$, $P2_1$, $I2$ e $I2_1$. A disposição dos motivos (vírgulas) ao redor de eixos de rotação binários e eixos helicoidais binários em relação a uma cela unitária monoclínica é mostrada na Fig. 9.39. Dos quatro grupos espaciais possíveis, só três são únicos, pois $I2$ e $I2_1$ são equivalentes em sua disposição dos elementos de simetria, com exceção de uma mudança na localização da origem escolhida para o retículo. Portanto, os três únicos grupos espaciais para o grupo pontual monoclínico 2 são $P2$, $P2_1$ e $I2$ (que é equivalente a $C2$). Uma discussão adicional mais completa de alguns grupos espaciais pode ser encontrada em Buerger (1978).

Ilustrações dos grupos espaciais

Para se compreender as ilustrações de grupos espaciais, é preciso que entendamos primeiramente a legenda correspondente aos respectivos símbolos. Os símbolos utilizados são os da *International Tables for Crystallography** (1983, volume A), que estão listados na Tabela 9.3 para todos os tipos de simetria rotacional. A Figura 9.40 mostra motivos unitários relacionados por ambos os eixos: de rotação e helicoidal, e sua projeção para o plano da página (projetado sobre a página). As frações próximas aos motivos, na Fig. 9.40, representam a distância (*t/n*) que os motivos unitários se encontram acima do plano da página. Para aqueles que se situam acima do plano da página, a fração é precedida por um sinal de mais (+) (no sentido positivo de *z* em um sistema de coordenadas *x*, *y*, *z*). Para planos deslizantes e de simetria, são necessários símbolos adicionais, que descrevem esses elementos de simetria em ilustrações gráficas (Tabela 9.4). Vários pontos de vista dos possíveis planos tridimensionais de operações de deslizamentos são mostrados na Fig. 9.41 e algumas de suas projeções bidimensionais são mostradas na Fig. 9.42.

Aqui, alguns aspectos gerais de ilustração de grupo espacial são introduzidos. Isso é seguido pela discussão de quatro grupos espaciais específicos. (Os leitores interessados na compreensão dos grupos espaciais sistemáticos devem consultar as referências-padrão sobre o assunto, três das quais são profusamente ilustradas: *International Tables for X-ray Crystallography*, vols. 1 and A; *Elementary Crystallography*; and *Mathematical Crystallography***; referências completas são dadas no final deste capítulo.)

Os eixos coordenados (na Fig. 9.43) são orientados da seguinte forma: o eixo *a* em direção ao leitor, o *b* para a direita (em uma posição E-W), e o eixo *c* é perpendicular à página. As origens dos desenhos estão no *canto superior esquerdo*. Os motivos estão representados por pequenos círculos com suas alturas indicadas por + ou – próximos a eles: + significa uma distância ascendente (ao longo de *c*) a partir da página, e - significa uma distância equivalente em uma direção descendente. Os motivos e operadores de simetria podem ser acompanhados por frações (p. ex., ¼, ⅓, ½), indicando uma distância fracionada (para cima ou para baixo, dentro da cela unitária). O círculo aberto (○) é considerado um motivo direito, enquanto que um círculo com uma pequena vírgula dentro (◉) é equivalente ao da esquerda. Esses dois símbolos são enantiomorfos e podem ser relacionados por uma simetria, deslizamento ou operação de inversão. Os dois tipos de círculos são análogos às vírgulas enantiomorfas utilizadas nas ilustrações anteriores. Os símbolos para os diversos operadores de simetria são apresentados nas Tabelas 9.3 e 9.4. Uma inversão pontual (centro de simetria) é representada por um pequeno círculo. Se a sua altura não é dada, é assumida como sendo zero (o equivalente

* N. de R.T.: Tabelas Internacionais para a Cristalografia, sem tradução para o português.

** N. de R.T.: Todas elas sem tradução para ao português.

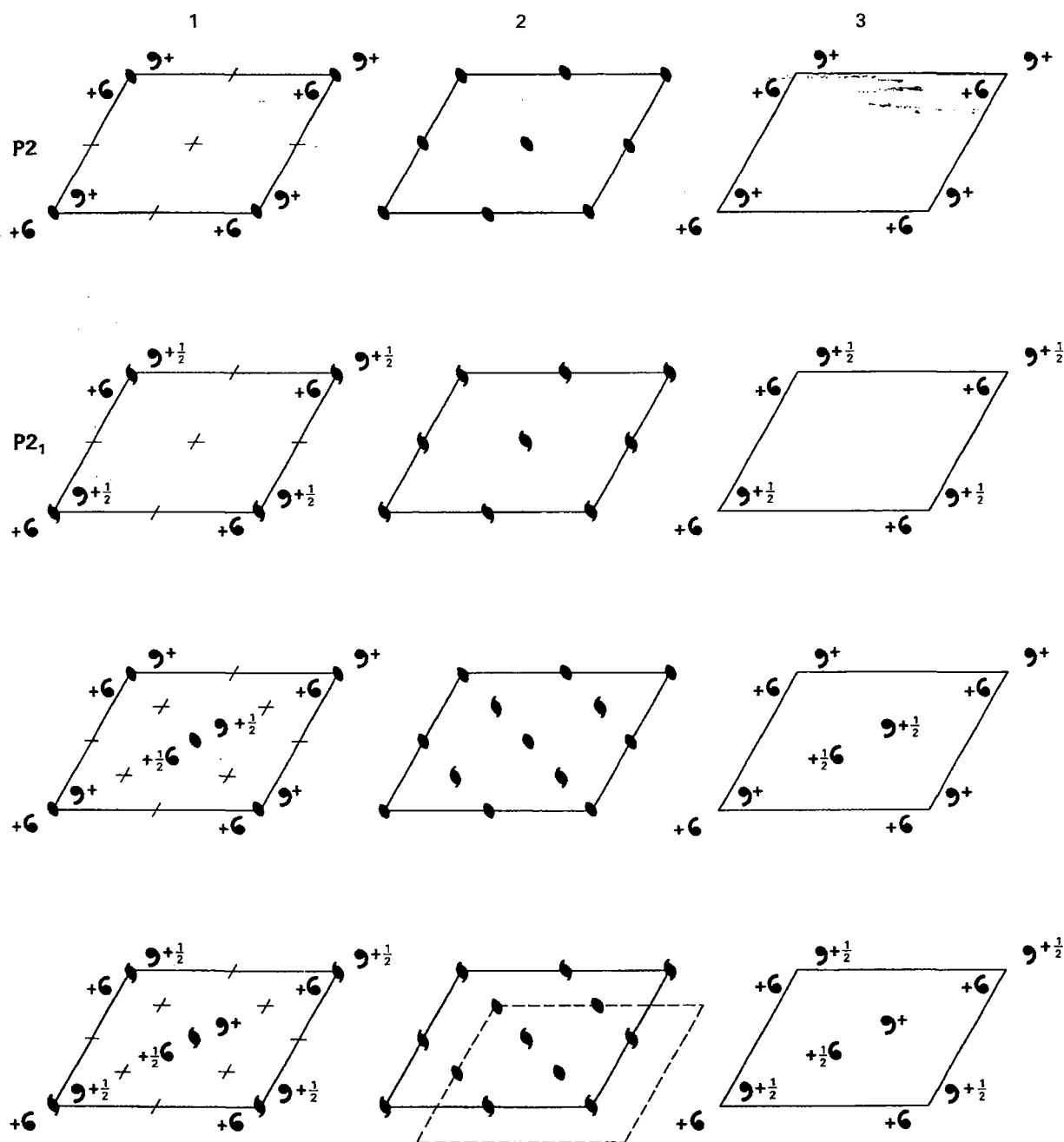



FIGURA 9.39 Deduções dos grupos espaciais monoclínicos $P2$, $P2_1$, $I2$ e $I2_1$. A coluna 1 mostra apenas os tipos de retículo, os motivos unitários, bem como o elemento de simetria especificado para cada ponto reticular (vértices e centros). Nas ilustrações da coluna 1, os elementos de simetria adicionais são inerentes à cela unitária nos pontos indicados por +. A coluna 2 mostra todos os elementos de simetria inerentes ao padrão. A coluna 3 mostra somente a disposição dos motivos unitários. Para o grupo espacial $I2_1$, os desenhos demonstram que a simetria contida na cela unitária é equivalente à simetria na cela unitária de $I2$. Apenas uma troca na origem da cela unitária é necessária para se obter uma simetria padrão idêntica à de $I2$ (coluna 2). A cela unitária tracejada indica a troca real necessária. Em outras palavras, $I2$ e $I2_1$ são idênticos e, portanto, apenas um dos dois arranjos é único. Na Tabela 7.4, o grupo espacial $I2$ está listado como $C2$, porque essas duas notações são equivalentes (ver nota da Fig. 7.17).

TABELA 9.3 Símbolos dos eixos de simetria (todos os símbolos gráficos são para eixos normais à página, salvo indicação em contrário)

Símbolo	Eixos de simetria	Símbolo gráfico	Tipo de translação (se houver)	Símbolo	Eixos de simetria	Símbolo gráfico	Tipo de translação (se houver)
1	Rotação unitária	Nenhuma	Nenhuma	4	Rotação quaternária		Nenhum
$\bar{1}$	Inversão rotatória unitária	°	Nenhuma	4_1	Helicoidal quaternário (à direita)		$\frac{1}{4}c$
2	Rotação binária	→ (paralelo à página)	Nenhuma	4_2	Helicoidal quaternário (neutro)		$\frac{2}{4}c = \frac{1}{2}$
				4_3	Helicoidal quaternário (à esquerda)		$\frac{3}{4}c$
2_1	Helicoidal binário		$\frac{1}{2}c$ $\frac{1}{2}a$ ou $\frac{1}{2}b$	$\bar{4}$	Inversão rotatória quaternária		Nenhum
3	Rotação ternária		Nenhuma	6	Rotação senária		Nenhum
				6_1	Helicoidal senário (à direita)		$\frac{1}{6}c$
3_1	Helicoidal ternário (à direita)		6 $\frac{1}{3}c$	2	Helicoidal senário (à direita)		$\frac{2}{6}c$
3_2	Helicoidal ternário (à esquerda)		6 $\frac{2}{3}c$	3	Helicoidal senário (neutro)		$\frac{3}{6}c = \frac{1}{2}$
$\bar{3}$	Inversão rotatória ternária		Nenhuma	6_4	Helicoidal senário (à esquerda)		$\frac{4}{6}c$
				6_4	Helicoidal senário (à esquerda)		$\frac{5}{6}c$
				$\bar{6}$	Inversão rotatória senária		Nenhum

TABELA 9.4 Símbolos de planos especulares e de deslizamento*

Símbolo	Plano de simetria	Símbolo gráfico: Normal ao plano de projeção	Símbolo gráfico: Paralelo ao plano de projeção†	Natureza da translação por deslizamento
m	especular		120°	Nenhum
a,b				$a/2$ ao longo de [100] ou $b/2$ ao longo [010]
	Plano de deslizamento axial			
c			Nenhum	$c/2$ ao longo do eixo c
n	Plano deslizante diagonal			$a/2 + b/2$; $a/2 + c/2$; $b/2 + c/2$; r $a/2 + b/2 + c/2$ (tetragonal e isométrico)
d	Plano deslizante losangular			$a/4 + b/4$; $b/4 + c/4$; $a/4 + c/4$; r $a/4 + b/4 + c/4$ (tetragonal e isométrico)

* De *International Tables for X-ray Crystallography*. 1969. v. 1, N. F. M. Henry and K. Lonsdale, Eds.; Birmingham, England: Symmetry Groups, International Union of Crystallography, Kynoch Press.

† Quando os planos são paralelos à página, as alturas diferentes de zero são indicadas pela presença coordenada z próximo ao símbolo (p. ex., $\frac{1}{4}$ ou $\frac{3}{8}$). As setas indicam a direção da componente de deslizamento.

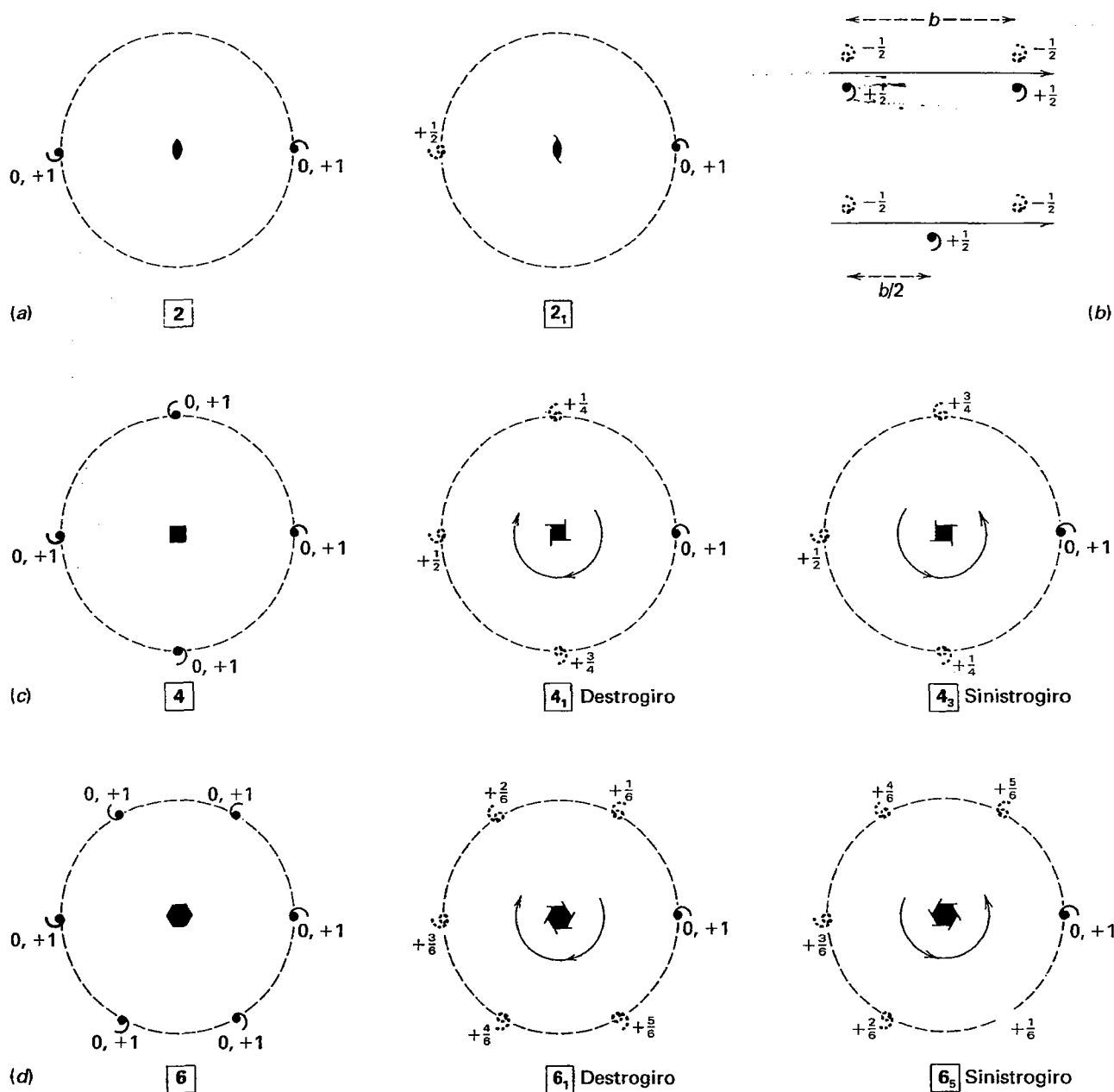



FIGURA 9.40 Exemplos de vários eixos de rotação e de alguns dos seus eixos helicoidais isogonais. O efeito dessas operações de simetria sobre os motivos também é mostrado. Todos os diagramas estão dispostos de modo que os eixos *a* e *b* (direções *x* e *y*) ficam no plano da página. A altura acima do plano da página, ao longo do eixo + *c* (na direção +*z*), é indicada por um sinal (+). Por exemplo, 0 e +1 significam que o motivo se encontra no plano da página (a altura zero ao longo do eixo *c*) e também se repete ao longo do eixo *c* por uma repetição da cela unitária *a* +1*c*. As frações (p. ex., $+\frac{1}{2}$, $+\frac{1}{3}$, $+\frac{1}{4}$), referem-se às alturas acima da página, ao longo do eixo *c* (direção *z*). Os motivos unitários que não se encontram no plano da página (mas que tenham sido projetados de cima) são indicados por um desenho de vírgula tracejada. (a) Eixos de rotação binária e eixos helicoidais isogonais. Os círculos mostram o efeito desses eixos nos motivos quando os eixos estão orientados perpendicularmente à página. (b) Esses mesmos eixos quando orientados paralelamente ao plano da página (ou, quando estão no mesmo plano da página). (c) Eixo de rotação quaternária e 2 eixos helicoidais quaternários enantiomorfos. As direções rotacionais dos eixos helicoidais ("aleatórias") são indicadas pelas setas. (d) Eixo de rotação senário e 2 eixos helicoidais senários enantiomorfos.

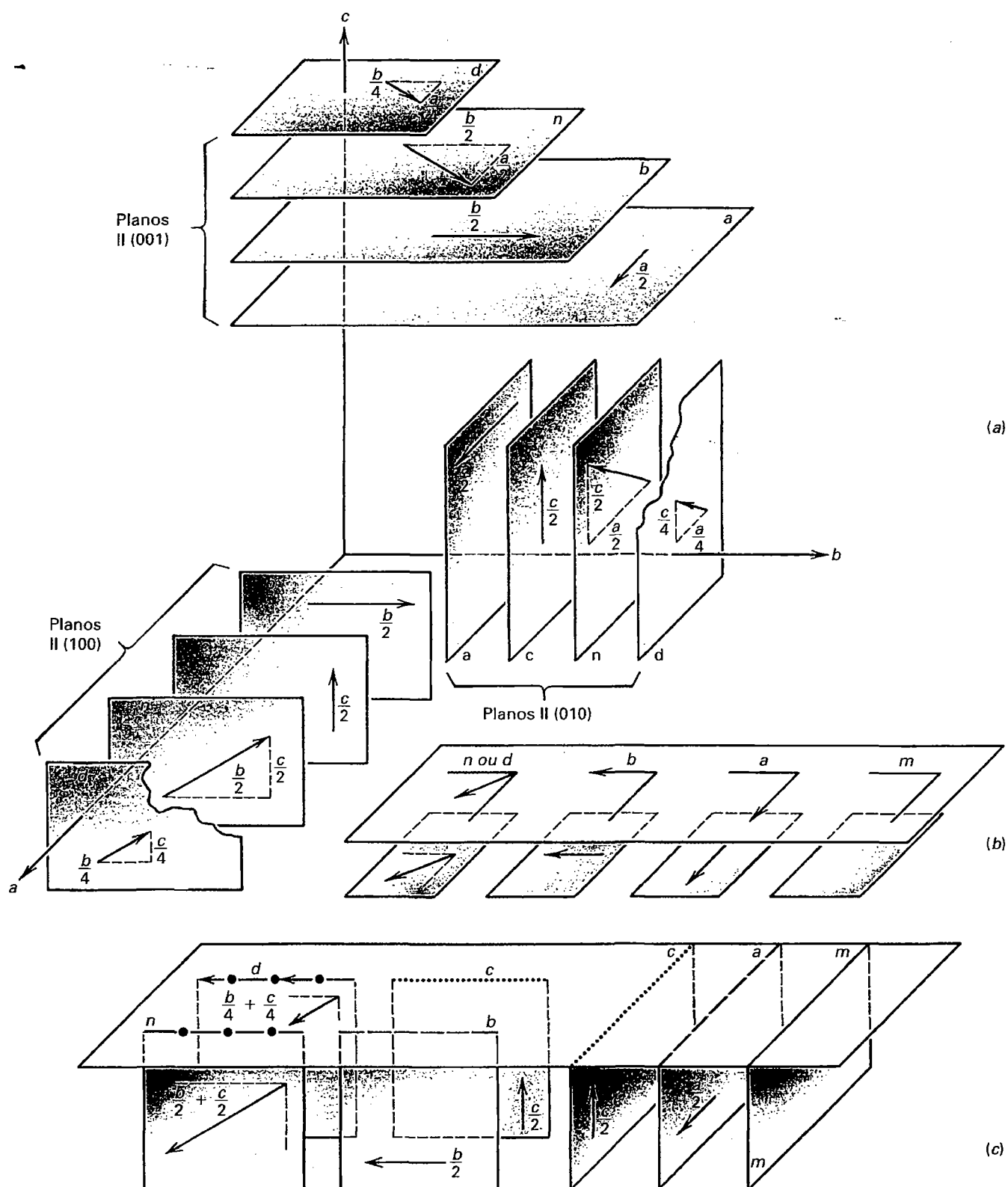



FIGURA 9.41 (a) Esquema de vários planos deslizantes e seus componentes de translação com referência a eixos de coordenadas ortorrômbicas. (b) Símbolos de planos especulares e de deslizamento quando esses planos são paralelos ao plano de projeção (001) ou (0001). (c) Símbolos de planos especulares e de deslizamento quando tais planos são perpendiculares ao plano padrão de projeção. (Adaptado de Bloss, F. D., 1971. *Crystallography and crystal chemistry: An introduction.* Figs. 7.9 e 7.11. 1994. Mineralogical Society of America. Reimpresso com permissão do autor.)

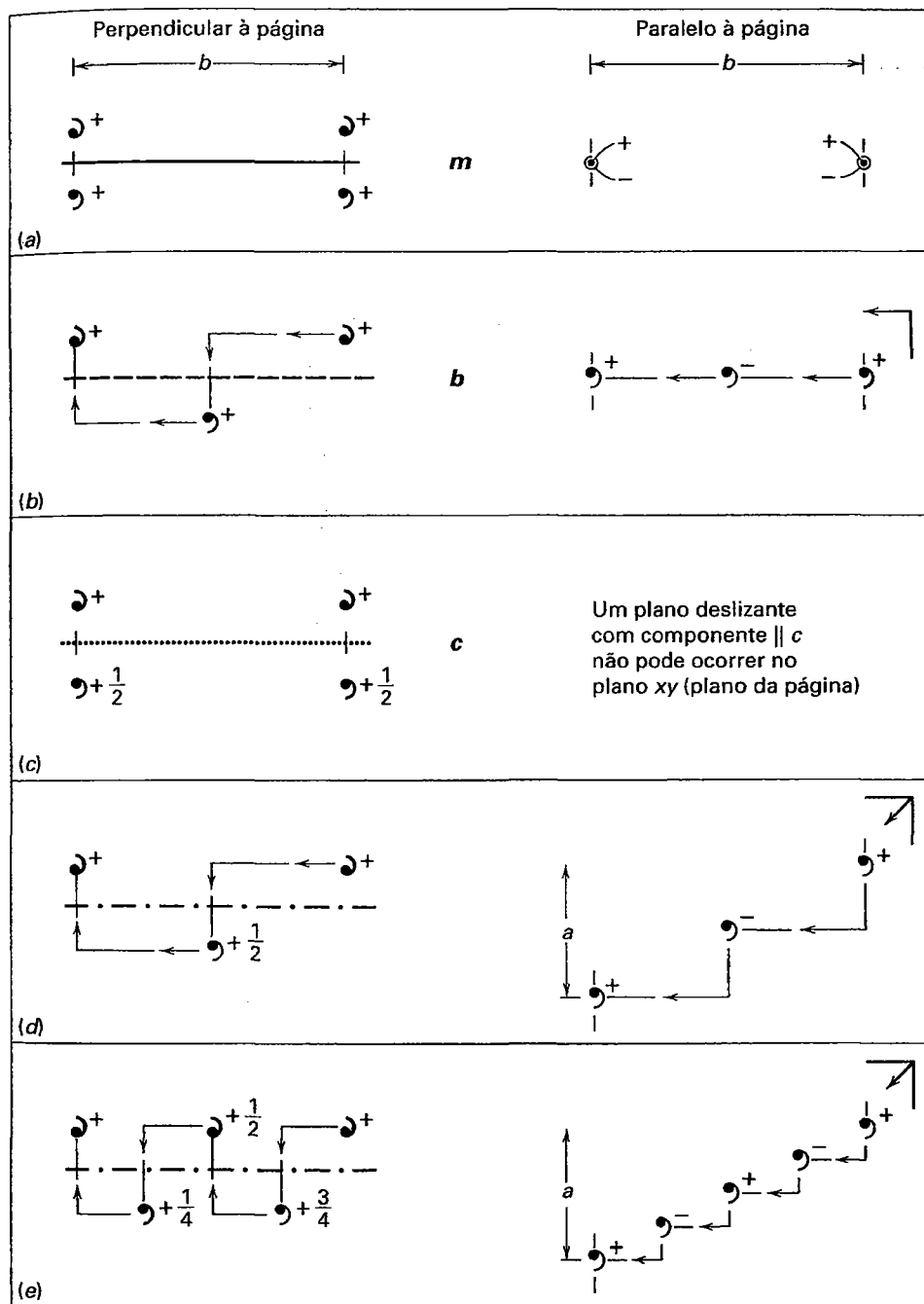



FIGURA 9.42 Exemplos de planos de simetria e a distribuição de motivos entre eles. Em todos os desenhos, o plano da página é considerado como plano *ab*. A localização de um motivo acima do plano (na direção (+) de *c*) é marcada por +, ou +¼, +½, e assim por diante. A direção (−) *c* é indicada por um sinal (−), ao lado do motivo. Na figura à direita de (*a*) os motivos unitários se sobrepõem exatamente, o motivo superior é mostrado por •, o equivalente inferior por um pequeno círculo ao seu redor. Notar símbolos convencionais; ver também Tabela 9.4. (a) Um plano especular. (b) Um plano deslizante com um componente paralelo ao eixo *b* (*b*/2). (c) Um plano deslizante com um componente paralelo ao eixo *c* (*c*/2). (d) Um plano deslizante diagonal (*n*), com componentes simultâneos paralelos aos eixos *a* e *b* (*a*/2 + *b*/2). (e) Um plano deslizante (d), com componentes simultâneos paralelos aos eixos *a* e *b* (*a*/4 + *b*/4).

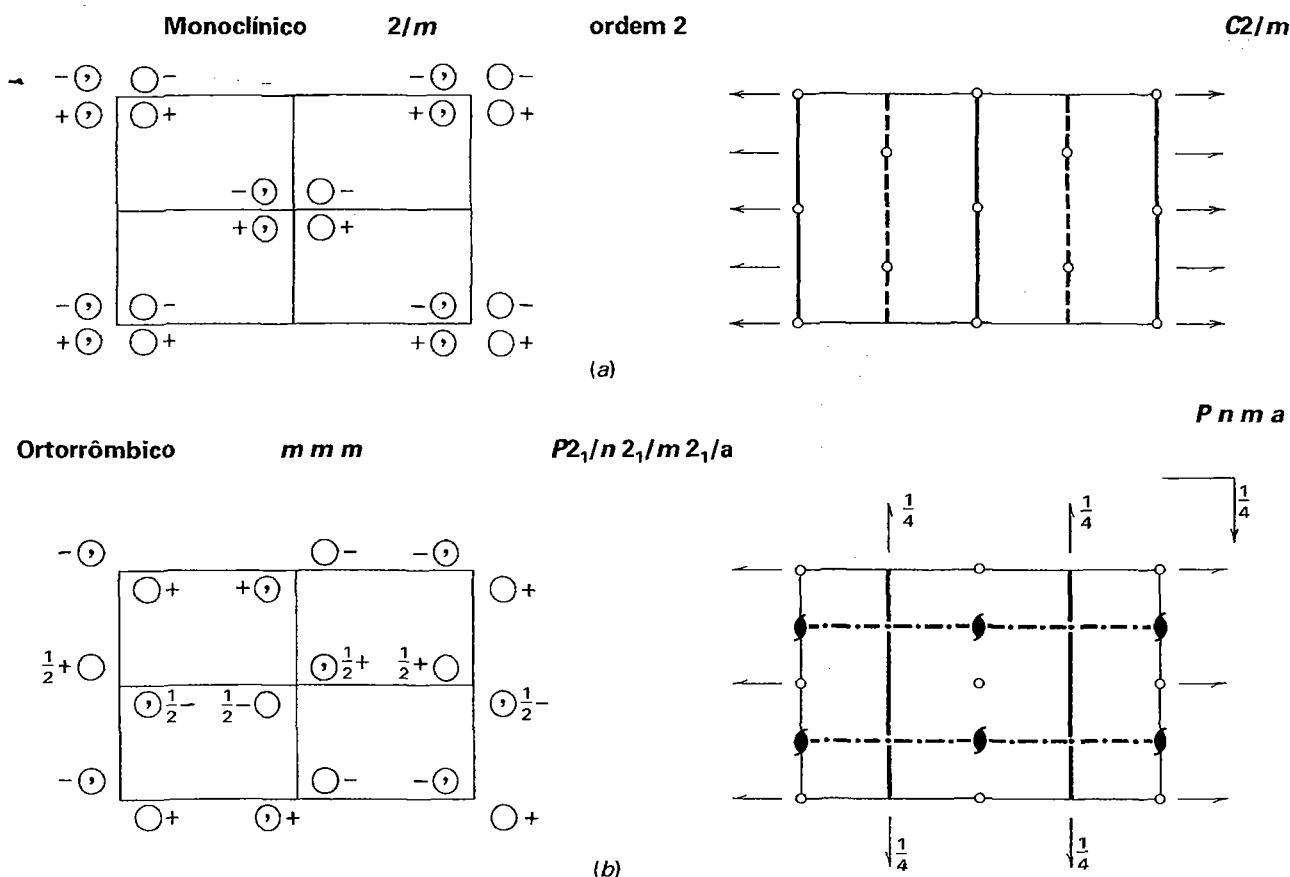



FIGURA 9.43 Exemplos de ilustrações de grupos espaciais. (Reproduzido de *The International Tables for X-ray Crystallography*, vol. 1; ver texto para discussão.)

a estar no plano da página). Se existe uma simetria paralela ao plano de projeção (o plano da página), os motivos sobrepostos são indicados por um círculo pequeno utilizado para motivos, mas agora dividido verticalmente ao meio (◫). Este símbolo é acompanhado por sinais + e − para indicar que um motivo (acima, +) se sobrepõe a outro abaixo (−). A relação enantiomórfica, em tal ocorrência, é mostrada pela pequena vírgula dentro de uma metade do círculo (◫). Os diagramas à esquerda na Fig. 9.43, mostram a distribuição dos motivos na cela unitária em ordem periódica tridimensional, e, do lado direito dos diagramas, eles localizam os vários elementos de simetria com relação a essa cela unitária.

O grupo espacial monoclínico *C2/m* (Fig. 9.43a) é comum em minerais de rochas, tais como clinoanfibólios e ortoclásio. A ilustração do grupo espacial está orientada de tal forma que o eixo *y* (equivalente ao eixo *b*) é o eixo binário em uma posição leste-oeste (ordem 2, para esse grupo espacial). A notação mostra apenas eixos de rotação binários, mas o lado direito da Fig. 9.43a mostra também eixos helicoidais binários intercalados com os eixos de rotação binários. Da mesma forma, somente letras *m* são dadas no símbolo do grupo espacial, mas planos deslizantes são intercalados com elas. Isso está relacionado com a escolha de um retículo centrado *c* (*C*). Nos grupos espaciais com retículos não primitivos, eixos helicoidais e planos de deslizamento são introduzidos por causa do centramento. Esses novos elementos, no entanto, não são representados por símbolos. Portanto, é preciso estar alerta para esses tipos de retículos não primitivos. Os diagramas de *C2/m* mostram também a presença de espelhos e de eixos de rotação binários na metade das distâncias de uma cela de tamanho adequado. Esses elementos de simetria são paralelos a outros elementos de simetria do grupo espacial. Centros de simetria (inversão) são indicados por pequenos círculos abertos para cada cela unitária.

A Figura 9.43b ilustra o grupo espacial ortorrômbico $P2_1/n2_1/m2_1/a$, que é isogonal com o grupo pontual $2/m2/m2/m$, abreviado como *mmm*. O símbolo análogo abreviado para o grupo espacial é *Pnma*. Esta notação do grupo espacial é uma das seis possíveis escolhas, cada uma refletindo diferentes formas de orientar uma cela unitária ortorrômbica em relação aos eixos *a*, *b* e *c*. As seis permutações equivalentes são *Pnma*, *Pbnm*, *Pmcn*, *Pnam*, *Pmnb* e *Pcmn*. A estrutura comum dos minerais de rochas, a olivina, é descrita em termos do grupo espacial *Pbnm*. O lado esquerdo da Fig. 9.43b mostra a localização dos motivos, e o lado direito ilustra o tipo de retículo compatível e os elementos de simetria. Todos os eixos de rotação binários no grupo pontual são representados por eixos helicoidais binários no grupo espacial (cada direção axial,

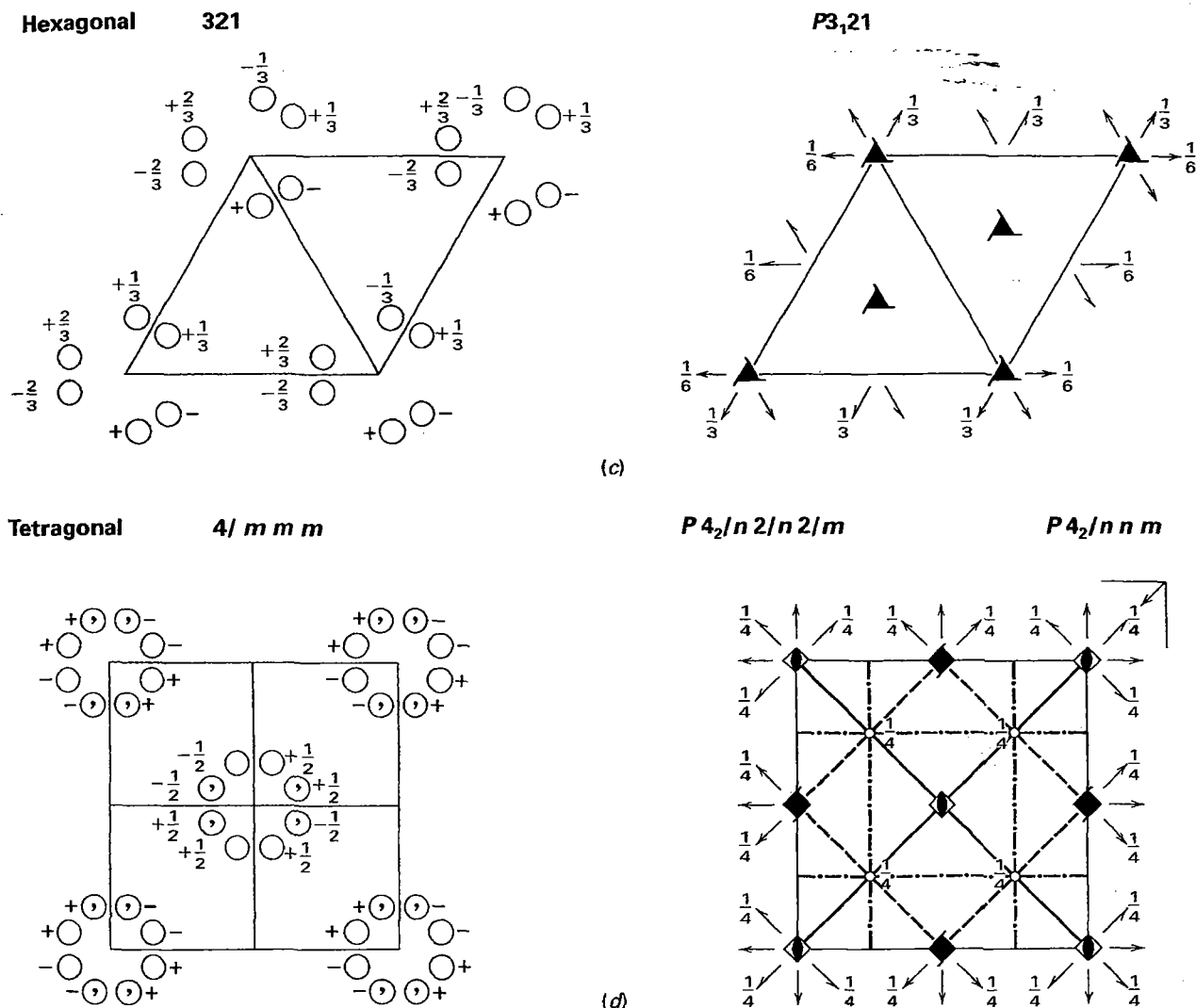



FIGURA 9.43 (continuação)

a, *b* e *c*, é coincidente com a simetria 2_1). O grupo espacial também contém um deslizamento diagonal (*n*) perpendicular ao eixo *a* (mostrado pelas linhas do tipo ponto-traço E-W), os *m* perpendiculares ao eixo *b* (mostrado pela linha contínua), e um deslizamento *a* (indicado pelo símbolo gráfico para um plano paralelo ao plano da página; a seta no canto superior direito), mas um quarto da cela unitária acima do plano de projeção.

O grupo espacial da forma comum do quartzo (baixa temperatura) é ilustrado na Fig. 9.43c. Ele é $P3_121$, que é um dos pares de grupos espaciais enantiomorfos, $P3_121$ e $P3_221$. Esses são isogonais com o grupo pontual 321 (também conhecido como 32). A cela unitária é baseada em um esquema primitivo hexagonal. A localização dos motivos no lado esquerdo do diagrama revela eixos helicoidais ternários nos quatro cantos da cela unitária, dois locais adicionais estão presentes no centro das metades triângulares da cela unitária (mostrado à direita da Fig. 9.43c). As localizações dos eixos de rotação binários são coincidentes com as direções dos eixos a_1, a_2 e a_3. O último algarismo na notação, 1, refere-se às direções que formam ângulos de 30° com a direção axial da cela unitária (as direções diagonais) e indica que não há simetria nessas direções.[1]

Esse grupo espacial inclui também eixos helicoidais binários que ocorrem ao longo da metade da translação da cela e são paralelos aos eixos binários de rotação. Eles resultam da combinação de um eixo rotativo com uma translação axial

[1] O numeral *1* é comumente utilizado na notação do grupo espacial para expressar a falta de simetria em uma direção específica. Por exemplo, o grupo pontual 32 tem, entre outros, grupos espaciais isogonais *P*312 e *P*321. No seu conjunto, o conteúdo da simetria é o mesmo em ambas as representações. No *P*312, no entanto, não há simetria ao longo dos eixos *a*1, *a*2 e *a*3, e as direções dos eixos de rotação binários ficam perpendiculares a a_1, a_2 e a_3. No *P*321, os eixos a_1, a_2 e a_3 são as direções de rotação binárias e as direções perpendiculares a a_1, a_2 e a_3 não apresentam qualquer simetria. Outros exemplos são: *P*3*m*1 e *P*31*m*; *P*32/*m*1 e *P*312/*m* (ver nota de rodapé da Tabela 7.1).

não paralela (por exemplo, os eixos de rotação binários que não estão a 90° nas arestas da cela unitária).

O grupo espacial tetragonal $P4_2/nnm$ (do zircão) é ilustrado na Fig. 9.43d. Esse grupo espacial é isogonal com o grupo pontual $4/mmm$. Os símbolos completos (por extenso) para os grupos espaciais e pontuais são $P4_2/n2/n2/m$ e $4/m2/m2/m$, respectivamente. O retículo quadrangular e seu conteúdo próprio de alta simetria são claros nas ilustrações. Os eixos de rotação quaternários do grupo pontual aparecem como eixos de inversão rotatória quaternários e helicoidais quaternários, alternados e paralelos (neutro como resultado de 4_2). O plano deslizante n (em $4_2/n$) é paralelo ao plano da página na posição $+1/4c$. As direções axiais (a_1 e a_2) contêm eixos de rotação binários e possuem n planos deslizantes verticais e paralelos que são perpendiculares aos eixos a_1 e a_2 (essas posições são mostradas pelas linhas tipo ponto-traço). As direções diagonais (em 45° em relação aos eixos a_1 e a_2) contêm planos de simetria, bem como eixos de rotação binários com eixos helicoidais binários intercalados. Os centros de simetria estão localizados a $+1/4c$.

III Esses exemplos dão uma visão sobre a interpretação destes diagramas aparentemente complexos. Os grupos espaciais ilustram a relação da morfologia externa (simetria do grupo pontual) com a estrutura interna e servem como um elo entre estes dois conceitos. Exemplos detalhados da ligação entre a morfologia e a estrutura são dados no Apêndice 4, para três minerais, clinopiroxênio, berilo e diamante. Diversos aspectos desses mesmos grupos espaciais estão ilustrados no CD-ROM, módulo III, sob o título "3-Dimensional Order" e subsequente "Space group elements".

Referências e leituras adicionais

Bloss, F. D. 1994. *Cristallography and cristal chemistry: An introduction.* Reprint of the original text of 1971 by the Mineralogical Society of America, Washington, D.C.

Boisen, M. B., Jr., and G.V. Gibbs. 1990. *Mathematical cristallography. Reviews in Mineralogy* 15. Mineralogical Society of America, Washington, D.C.

Bragg, W. L., and G. F. Claringbull. 1965. *Cristal structures of minerals.* Cornell University Press, Ithaca, New York.

Buerger, M. J. 1978. *Elementary cristallography: An Introduction to thefundamental geometric features of cristals.* Rev. ed. MIT Press, Cambridge, Massachusetts.

———. 1971. *Introduction to cristal geometry.* McGraw Hill, New York.

Goldschmidt, V. 1913–23. *Atlas der Kristallformen* (9 volumes and 9 atlases). Universitätsbuchhandlung, Heidelberg.

International tables for cristallography. 1983. Vol. A, *Space group simetria.* Edited by T. Hahn. International Union of Cristallography, D. Reidel Publishing Company, Boston.

International tables for X-ray cristallography. 1969. Vol. 1, *Simetria groups.* Edited by N. F. M. Henry and K. Lonsdale. International Union of Cristallography, Kynoch Press, Birmingham, England.

Klein, C. 2008. *Minerals and rocks: Exercises in cristal and mineral chemistry, cristallography, X-ray powder diffraction, mineral and rock identification, and ore mineralogy.* 3rd ed. Wiley, New York.

O'Keffe, M., and B. G. Hyde. 1996. *Cristal structures I: Patterns and simetria.* Monograph. Mineralogical Society of America, Washington, D.C.

CAPÍTULO

Crescimento e Defeitos do Cristal; Geminação, Cor e Magnetismo

10

Cristais de gipsita, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, hialinos, transparentes e incolores. Eles são tabulares paralelos a {010} com pinacoide basal paralelo a {001}. A espetacular forma externa destes dois cristais é o resultado de seu livre crescimento (a partir de soluções) em espaço aberto (uma cavidade em uma sequência de corpos de rocha, comumente referida como vug*) sem competição com outro mineral vizinho que poderia tê-lo comprimido. Do distrito mineiro de Santa Eulália, México (Museu de Mineralogia de Harvard).*

Cristais inorgânicos podem formar-se a partir de soluções, fusões e vapores. Nesses estados de desorganização, os processos que induzem os átomos a se reorganizarem em um arranjo ordenado característico do estado sólido são fundamentalmente a nucleação e o crescimento cristalino. Uma vez nucleado, os cristais crescem por adição de novo material a sua superfície mais externa em um padrão regular e contínuo. Este capítulo discute uma breve introdução sobre a nucleação e o crescimento de cristais perfeitos. Tais cristais ideais são raros na natureza, e as diversas irregularidades que podem ocorrer durante o crescimento também são descritas. A geminação, uma das mais notáveis expressões morfológicas de uma estrutura com defeito, é abordada posteriormente. A origem da cor e do magnetismo são, por fim, discutidas no contexto do crescimento do cristal.

As amostras minerais abrangem tamanhos que vão desde alguns nanômetros até dezenas de metros, e apresentam pesos desde poucos nanogramas a milhares de quilogramas. Ainda assim, cada um desses espécimes pode exibir cristais bem formados. Exposições mineralógicas frequentemente destacam os espécimes mais espetaculares, geralmente aqueles com excepcional desenvolvimento das faces cristalinas e de grande tamanho. A questão que se segue é saber como tais cristais bem-desenvolvidos podem crescem a partir de pequenos agrupamentos atômicos até alcançar grandes estruturas cristalinas? Para reformular a mesma questão em termos químicos, pode-se pergunatar como os blocos químicos fundamentais (átomos, íons ou agrupamentos iônicos) se incorporam em um padrão cristalino bem ordenado? E por que certas formas cristalinas prevalecem às custas de outras? Este capítulo discute alguns aspectos básicos de nucleação e crescimento de cristais, irregularidades que ocorrem durante o seu crescimento e propriedades físicas relacionadas ao crescimento.

Crescimento do cristal

O primeiro estágio no crescimento do cristal é o da nucleação, indicando que o crescimento só começa após um **núcleo** (ou gérmen de *cristalização*) ter se formado. Na maioria dos casos, os *núcleos* são essencialmente produtos iniciais da cristalização de minerais a partir de soluções ou fusões. Os átomos no estado líquido têm uma distribuição desordenada e aleatória. Durante a nucleação, os átomos constituintes de um mineral precisam estar no mesmo lugar ao mesmo tempo, tornam-se organizados e então combinam-se no padrão ordenado característico do estado cristalino. Isso ocorre quando o estado cristalino dos constituintes representa uma configuração de energia mais baixa do que o estado desordenado de um líquido. O *núcleo* é o resultado da combinação de vários íons (na solução ou fusão) para formar o padrão estrutural regular inicial de um sólido cristalino. O processo de nucleação tipicamente requer que algum grau de supersaturação seja atingido na solução. A supersaturação pode ser alcançada por um dentre vários mecanismos, tais como mudança de concentração, temperatura e/ou pressão.

Como exemplo de núcleos formando a partir de uma solução aquosa, temos o cloreto de sódio, NaCl, dissolvido em água (Fig. 10.1). À medida que a solução evapora, ela passa a conter cada vez mais Na^+ e Cl^- por unidade de volume. Por fim, a água não pode mais reter todo o Na^+ e Cl^- em solução, e o NaCl sólido começa a se precipitar. Se a evaporação da solução for muito lenta, os íons de sódio e de cloro irão agrupar-se para formar um ou mais cristais com formas características, comumente compartilhando uma orientação cristalográfica. Por outro lado, se a evaporação for rápida, muitos núcleos se formam resultando em cristais pequenos, aleatoriamente orientados.

Em uma solução, os cristais também nucleiam-se por diminuição da temperatura ou da pressão para atingir condições de supersaturação. A água quente dissolve um pouco mais o sal (NaCl), por exemplo, que a água fria. Se for permitido a uma solução quente esfriar, uma certa temperatura pode ser atingida de modo a tornar a solução suficientemente concentrada e o NaCl irá se cristalizar. Uma situação similar mantém-se para a pressão: quanto maior a pressão, mais NaCl a água pode manter em solução. Assim, a diminuição da pressão de uma solução saturada irá resultar em supersaturação. Desse modo, em geral, os *cristais podem formar-se a partir de uma solução por evaporação de um solvente e por mudanças de temperatura ou pressão.*

Em uma fusão, um cristal forma-se de modo muito similar àquele descrito para uma solução. A formação de rochas ígneas a partir de um magma fundido, embora seja mais complicada, é similar ao congelamento da água. Embora não seja geralmente considerada dessa forma, a água é gelo fundido. Quando a temperatura é diminuída suficientemente, a molécula de H_2O, que estava livre para se mover em qualquer direção no estado líquido, torna-se fixa e se arranja com outras iguais em uma ordem definitiva para construir uma massa sólida e cristalina. No magma, muitos íons e grupos iônicos existem em um estado não combinado. A nucleação e o crescimento de um cristal em um magma que se resfria são o resultado de duas tendências concorrentes: (1) vibração termal que tende a destruir a nucleação de minerais potenciais e (2) forças atrativas que tendem a agregar átomos (e/ou íons) em estruturas cristalinas. Enquanto a temperatura cai, seu efeito diminui, o que permite que as forças atrativas predominem.

Embora a cristalização a partir do vapor seja menos comum do que a partir de uma solução ou de uma fusão, os princípios subjacentes são similares. Conforme o vapor vai sendo resfriado, os átomos dissociados ou as moléculas combinadas acabam prendendo-se a si mesmos em um sólido cristalino. Exemplos conhecidos desse modo de cristalização são a formação de flocos de neve a partir do ar saturado com vapor de água e a formação de cristais de enxofre na base de fumarolas, ou chaminés vulcânicas, a partir da condensação de gás rico em enxofre. Todos esses processos criam um ambiente supersaturado no qual a nucleação pode ocorrer.

FIGURA 10.1 Representação esquemática de um *núcleo* de NaCl em um lago salino em evaporação. Os núcleos, como desenhado, consistem apenas em 125 íons (Na^+ e Cl^-) regularmente empacotados. Íons adicionais serão acrescentados, em um arranjo ordenado, no exterior do cubo nuclear, permitindo-o, assim, que cresça até formar um cristal maior. A escala usada para o tamanho iônico é a unidade angstrom (1Å = 10^{-8}cm). Um cristal cúbico de NaCl, 1cm ao longo de cada aresta, contém aproximadamente 10^{23} íons ou átomos.

FIGURA 10.2 (a) Uma seção através de um canto de um cristal de NaCl mostrando íons bem ligados, densamente empacotados na parte interna do cristal e ligações químicas incompletas nas superfícies externas do cristal (~ representa ligações incompletas e = representa completas). (b) Uma superfície do cristal mostrando um degrau submicroscópico. A fixação de íons na localização de tais degraus diminui a energia da superfície do cristal. Essa energia é o resultado cumulativo de ligações não completadas. (c) Grupos submicroscópicos de átomos, mostrados como blocos, fixados às três superfícies externas de um cristal. Tais blocos criam degraus para a fixação de novas camadas de íons na superfície externa do cristal.

Considere agora um exemplo mais detalhado de nucleação. Em um lago salino em evaporação, as condições podem ser apropriadas para a precipitação aleatória de núcleos de NaCl. Isso significa que íons de Na^+ e Cl^- na água do lago estão combinando-se uns com os outros em um arranjo regular de íons alternados de Na^+ e Cl^-, como requerido pela estrutura de NaCl (halita ou sal de rocha; Fig. 10.1). A formação de um monocristal de halita é geralmente precedida pela formação aleatória de grande número de núcleos potenciais. Muitos núcleos não irão se desenvolver em cristais maiores, pois em uma solução saturada em íons de Na^+ e Cl^- existe também a tendência para núcleos serem redissolvidos. Inicialmente, esses pequenos cristais têm uma área superficial muito grande comparada ao seu volume. Uma área superficial grande implica a existência de muitos átomos na superfície externa do cristal com ligações químicas não satisfeitas (cada uma carregando cargas elétricas; Fig. 10.2). Tal cristal (ou grão mineral) precisa satisfazer essas ligações químicas e é mais solúvel que um cristal (ou grão mineral) com um volume grande e área superficial pequena. Neste, a maioria dos átomos são internos, com ligações químicas completamente satisfeitas.

Para um núcleo sobreviver, ele deve crescer rápido o suficiente para reduzir sua energia superficial (expressa como a razão entre a área superficial e o volume) e, consequentemente, sua solubilidade. Quando um núcleo atinge um *tamanho crítico* por meio da rápida deposição de camadas adicionais de íons, ele tem alta chance de sobreviver e crescer até tornar-se um cristal grande. Um exemplo simples, mas ilustrativo, de crescimento é aquele dado pelo aumento do núcleo a partir da adição ordenada de íons às suas superfícies externas (Fig. 10.1). A superfície externa sólida de um núcleo representa uma superfície de ligações químicas não satisfeitas (Fig. 10.2). A energia de tal superfície é diminuída quando um átomo fixa-se a ela, e o aumento de energia liberada por tal fixação depende de onde ela acontece. Por exemplo, na Fig. 10.2b, a localização do "degrau" na superfície do cristal está onde ele pode perder mais energia por meio da fixação de íons adicionais. Isso porque em um cristal ionicamente ligado, como na halita (NaCl), a energia de fixação é *maior nos cantos, intermediária nas arestas* e menor no meio das faces (terraços). A grande atração de átomos para o canto de cristais iônicos comumente leva ao rápido crescimento nessas direções. Em alguns tipos de cristais, que diferem do NaCl por suas ligações não iônicas, acredita-se que os átomos acrescentam-se à superfície externa como grupos de átomos. Tais grupos, representados como blocos na Fig. 10.2c, produzem em uma superfície externa degraus ao longo dos quais uma nova camada de cristal pode ser construída. (Uma animação do processo de crescimento é dada no módulo II do CD-ROM sob o título "Crystal Growth".)

A taxa de crescimento determina quais faces irão se tornar proeminentes em um cristal; as *faces de crescimento mais lento* são evidenciadas na morfologia externa do cristal.

A taxa de crescimento não é uniforme em cristais e pode estar intimamente conectada com a densidade de **pontos reticulares** (ou *nós*) em um plano cristalino. Como foi previsto pela Lei de Bravais (discutida no Capítulo 7), as *faces mais prováveis de serem formadas* são paralelas aos planos do retículo que têm alta densidade de pontos reticulares. A frequência com a qual uma dada face é observada é aproximadamente proporcional ao número de nós que ela intercepta no retículo: quanto maior o número de nós, mais comum a face, como

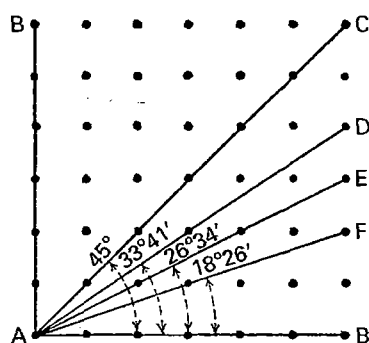



FIGURA 10.3 Esta figura representa uma seção de pontos reticulares em um retículo cúbico. Algumas linhas, que incluem um maior ou menor número de *pontos reticulares* (ou nós), são possíveis através da rede. Essas linhas representam os traços de possíveis planos cristalinos. Os planos de mais alta densidade de pontos reticulares são tipicamente os mais comuns, tais como *AB* e *AC*.

ilustrado na Fig. 10.3. Um plano interceptando *AB* na Fig. 10.3 tem densidade de nós muito maior que os planos *AD*, *AE* ou *AF*. Cálculos da energia superficial envolvida indicam que a energia das partículas em um plano como *AB*, no qual existe uma alta densidade de nós, é menor que a energia das partículas em planos menos densamente povoados, tais como *AF*. Dessa forma, o plano *AB* será o mais estável, *porque no processo de cristalização, a configuração de mais baixa energia é aquela de máxima estabilidade*. Entretanto, os planos *AF*, *AD*, *AE* e planos similares, irão crescer mais rapidamente que *AB* pois indicam locais de alta energia, onde menos unidades químicas precisam ser adicionadas por unidade de área. No crescimento cristalino a partir de um núcleo, as primeiras formas que surgem serão aquelas de energia relativamente alta e de crescimento rápido. A adição continuada de material a esses planos irá construir essas faces para fora, enquanto os planos com crescimento mais lento ficam para trás.

As diferenças de ambientes atômicos (energia superficial e, portanto, taxas de crescimento) são demonstradas pelo empacotamento cúbico {001} e octaédrico {111} no mineral halita, NaCl (Fig. 10.4). Todas as faces cúbicas {001} são compostas de íons metade Na^+ e metade Cl^- [como mostrado pelo plano frontal (100)]. Essas faces têm baixa energia superficial, pequena atração por cátions (ou ânions) na solução, e desenvolvimento lento. Alternativamente, as faces octaédricas {111}, cortando os cantos do cubo, têm planos contendo apenas íons Cl^-. Como a face inteira (111) é constituída de uma camada de íons iguais, resultando em uma rede de carga positiva e negativa, ela tem alta energia superficial e cada camada de crescimento adicional consiste ou em Na^+ ou em Cl^-. Esses íons opostamente carregados são fortemente fixados e ligados e, como resultado, as faces octaédricas crescem relativamente rápido. Assim, os vértices e os cantos de um cubo são construídos por adição de material, enquanto pouco material é adicionado às faces do cubo. O crescimento cristalino minimiza a energia, fazendo as faces de alta energia crescer preferencialmente. À medida que o crescimento avança, *as faces de rápido crescimento desaparecem, literalmente somem enquanto crescem para si mesmas*, construindo no processo formas de lento crescimento, mais estáveis. Isso é ilustrado na Fig. 10.5. Depois que as faces de alta energia desaparecem (Fig. 10.5b, 1-3), o crescimento torna-se muito mais lento, já que a adição de material passa a ocorrer inteiramente nas formas de crescimento lento, de mais baixa energia (Fig. 10.5b, 4).

Propriedades vetoriais

As variações nas taxas de crescimento, devido aos diferentes arranjos atômicos que estão sob os distintos planos cristalinos ou direções cristalográficas, servem como exemplo de **propriedades vetoriais** exibidas por minerais. Como a magnitude de uma propriedade é dependente de uma direção, as propriedades vetoriais são distintas de acordo com as diferentes direções cristalográficas distintas. Outras propriedades vetoriais dos cristais são a dureza, a condutividade do calor e da eletricidade, a expansão térmica, a velocidade da luz, a taxa de solução e a difração de raios X. Enquanto algumas dessas propriedades variam *descontinuamente*, segundo a mudança de direção dentro do cristal, outras variam *continuamente*.

As **propriedades vetoriais descontínuas** pertencem apenas a certos planos ou direções do cristal. Não há valores intermediários de tais propriedades conectadas com direções cristalográficas intermediárias. Essas proprieda-

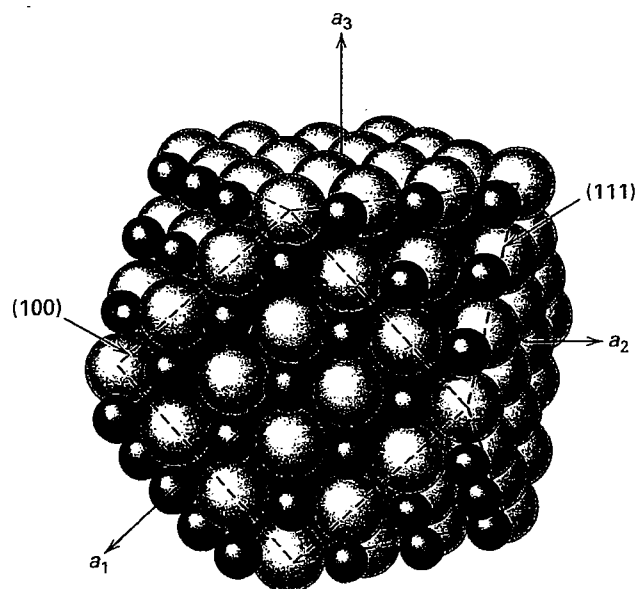



FIGURA 10.4 Modelo de empacotamento de halita, NaCl, com contorno cubo-octaédrico, Na^+ pequeno, Cl^- grande. As faces {001} do cubo têm camadas com igual número de íons de Na^+ e Cl^-, enquanto que as faces octaédricas (nos vértices do cubo, {111}) consistem em planos alternados de íons de Na^+ e de Cl^-. Íons de Na^+ e Cl^- são ambos de coordenação de ordem 6 em um retículo de face centrada. Esse tipo de estrutura é também encontrada na galena, PbS; no periclésio, MgO; e em muitos outros compostos *AX*.

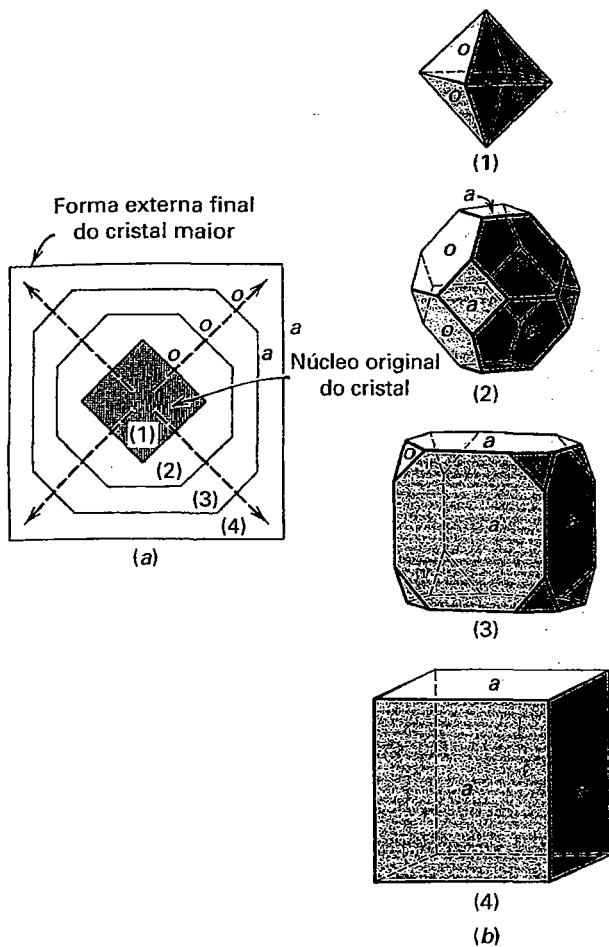



FIGURA 10.5 (a) Seção de um cristal que cresceu desde o estágio (1), um núcleo (apenas com faces octaédricas *o*), passando pelos estágios (2) e (3), até a forma final (4), somente com faces *a* (cubo). As setas vetores de crescimento representam e indicam as direções mais rápidas em que este ocorre no cristal. Note que as faces perpendiculares a estes vetores de crescimento (faces *o*) são finalmente eliminadas no estágio (4), crescem rumo ao desaparecimento. (b) Ilustração dos cristais completos (nos estágios de 1 a 4), onde (a) ilustra uma seção. A forma consistindo apenas de faces *o* é um octaedro, aquela apenas com faces *a* é um cubo, e as duas formas intermediárias são combinações do octaedro e do cubo em diferentes estágios de desenvolvimento. (Veja também módulo II do CD-ROM, em "Crystal Growth".)

des vetoriais descontínuas incluem a clivagem e a taxa de solução, além da *taxa de crescimento*. A natureza vetorial da taxa de crescimento é exemplificada pelo crescimento extremamente rápido que resulta na formação de **dendritos**, cristais com ramos irradiando a partir de um núcleo central (Fig. 10.6).

As diferentes velocidades de crescimento de faces específicas de um cristal, passando pelas espetaculares zonas de cor observadas na turmalina quando os cristais são cortados perpendicularmente a *c* (como mostrado na capa deste livro). As numerosas oscilações na cor refletem o ambiente químico variável no qual a turmalina cresceu, a variação nas velocidades de crescimento das faces e a facilidade com a qual os íons puderam ser acomodados e difundidos no cristal. Certas faces acomodam substituições iônicas mais prontamente que outras. A estrela de três pontas no centro do cristal (veja capa) reflete o rápido crescimento das faces piramidais (a turmalina pertence ao grupo $3m$) e incorpora seletivamente os elementos químicos específicos causadores da cor dessas faces relacionados às faces prismáticas.

As *taxas de solução* de um cristal em um solvente químico são similares a processos vetoriais descontínuos e a solução de um cristal ou qualquer fragmento de um único cristal pode atingir um poliedro de solução mais ou menos definitivo. A natureza vetorial da taxa de solução é denotada pelos buracos de corrosão* em uma superfície cristalina. Se um cristal é tratado com solventes químicos que o atacam, as faces são corroídas ou esburacadas. A forma desses buracos são regulares e dependem da estrutura do cristal, da face que está sendo corroída, da presença de substituições químicas e inclusões, e da natureza do solvente. Informações valiosas sobre a geometria interna do cristal podem ser obtidas a partir de um estudo sobre os pits de corrosão e suas morfologias (veja Fig. 6.35a).

A *clivagem* também é uma propriedade vetorial descontínua e, como a forma cristalina, reflete a estrutura interna. A clivagem sempre acontece ao longo de planos ao longo dos quais existe a menor força de ligação. Esses planos são, em geral,

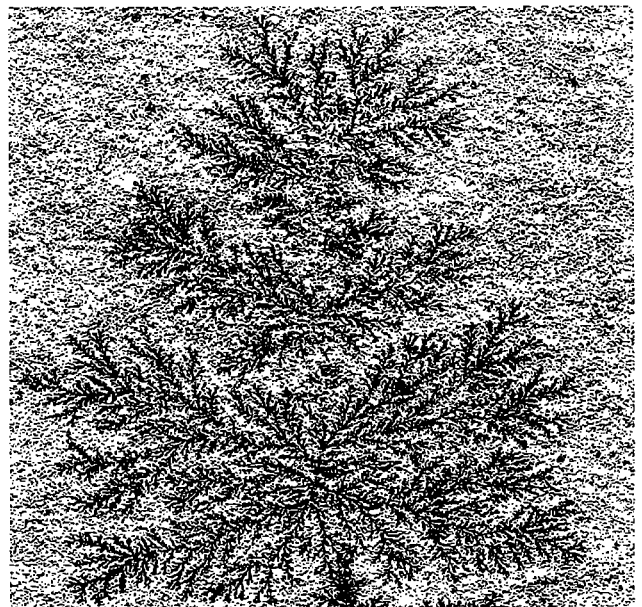



FIGURA 10.6 Dendritos de minerais de óxido de manganês na superfície de uma camada de calcário. O crescimento rápido com orientação cristalográfica específica (crescimento de borda) produz tal padrão ramificado. O espécime tem 12,7 cm de largura (fotografia cortesia de D. Henry, Lousiana State University, Baton Rouge).

* N. de R.T.: Também conhecidos como "pits de corrosão".

os mais largamente espaçados e os menos densamente povoados. Tais planos são encontrados em silicatos organizados em camadas e causam uma direção de clivagem excelente {001}.

Quando as propriedades variam continuamente com a direção no interior do cristal, elas são chamadas de **propriedades vetoriais contínuas**. Estas incluem, por exemplo, dureza, condutividade elétrica, expansividade térmica e velocidade da luz.

A *dureza* de alguns minerais varia tão grandemente com a direção cristalográfica que a diferença pode ser detectada por meio de um simples teste de ranhura. Uma exemplo notável é a cianita, Al_2SiO_5, um mineral que caracteristicamente forma cristais laminares alongados. A cianita pode ser riscada com um canivete comum em uma direção paralela ao alongamento, mas não pode ser riscada pelo canivete perpendicularmente ao alongamento. Algumas direções em um cristal de diamante são mais duras que as outras. Quando o pó de diamante é usado para cortar ou desgastar uma certa percentagem de seus grãos, sempre exibe a sua superfície de maior dureza e, dessa forma, essa poeira é capaz de cortar ao longo de planos um cristal com dureza menor. A dureza vetorial é medida colocando-se uma esfera perfeita de um cristal em um cilindro com abrasivo fazendo-a girar por um longo tempo. As porções mais macias do cristal desgastam-se mais rapidamente, produzindo uma forma não esférica. O sólido não esférico resultante serve como um modelo de dureza para a substância que foi testada.

Os rolamentos de esferas de rubis sintéticos tornam-se muito atrativos porque a grande dureza desse mineral esgota-se lentamente, dando maior vida útil ao rolamento. Todavia, quando aquecido, o rubi expande-se irregularmente ao longo de diferentes direções cristalográficas, e o rolamento de esferas feito de rubi irá rapidamente tornar-se não esférico com o aumento da temperatura por fricção durante a operação. O diagrama de *expansão térmica* do rubi é um elipsoide de revolução com uma seção transversal circular. Entretanto, os rolamentos cilíndricos são práticos caso sejam cortados paralelamente ao eixo ternário do cristal. A maioria dos cristais tem coeficientes de expansão térmica distintos em diferentes direções, levando a uma baixa resistência ao choque térmico e a um fácil fraturamento quando aquecido ou resfriado. O vidro de SiO_2, que tem uma estrutura interna irregular quando comparado com o quartzo cristalino, é mais resistente ao choque térmico que o quartzo.

O caráter direcional da *condutividade elétrica* é da maior importância no manufaturamento de diodos de silício e germânio, que são minúsculos pedaços de cristais de silício e germânio usados para retificar a corrente alternada. Para se obter um efeito de retificação perfeito, a peça minúscula de semimetal deve ser orientada cristalograficamente, pois a condução da eletricidade através desses cristais varia significativamente com a direção.

A *velocidade da luz* em todos cristais transparentes, com exceção daqueles que são isotrópicos (veja Capítulo 13), varia continuamente com a direção cristalográfica. De todas as propriedades vetoriais do cristal, os parâmetros ópticos são os mais facilmente determinados do ponto de vista quantitativo e são expressos como o índice de refração, ou a razão entre a velocidade da luz no vácuo e a velocidade da luz no cristal. Cada uma dessas propriedades dependem da estrutura cristalina subjacente.

Nessa breve introdução ao assunto do crescimento do cristal e das propriedades vetoriais resultantes, é admitido que a adição de íons (ou átomos ou agrupamentos de átomos) à parte externa do cristal ocorre em um padrão regular e contínuo. Assumiu-se, também, que os cristais resultantes são "perfeitos". Entretanto, cristais são raramente ocorrem sem falhas e tanto cristais naturais como sintéticos comumente contém *imperfeições*.

Complexidades estruturais e defeitos

Em quase todas as avaliações estruturais de material cristalino, é assumido que existe ordem repetitiva, periódica. Entretanto, estudos especializados (por exemplo, MET, METAR discutidos no Capítulo 14) demonstraram que na escala atômica os **defeitos estruturais** (ou imperfeições) são comuns em estruturas tridimensionais. Tais imperfeições afetam a taxa de crescimento, a morfologia do cristal e as propriedades básicas dos materiais cristalinos tais como resistência, condutividade, deformação mecânica e cor.

As imperfeições nas estruturas cristalinas geralmente classificadas pela dimensão de sua geometria são consideradas como **defeitos pontuais**, **defeitos lineares** ou **defeitos planos**. Esses vários tipos de defeitos são qualitativamente ilustrados na Fig. 10.7 por uma fotografia de um arranjo bidimensional de esferas muito pequenas que representam um modelo bidimensional de um cristal. Um arranjo quase perfeitamente ordenado de esferas é apresentado na Fig. 10.7a. Essas regiões estruturais perfeitas são interrompidas por *defeitos pontuais* ou "buracos", e são atravessadas por *defeitos lineares* (Fig. 10.7b). Blocos bem ordenados da estrutura são separados por limites altamente defeituosos (Fig. 10.7c). Essas regiões representam *domínios* de orientação atômica levemente diferente dentro de um monocristal; dessa forma, o monocristal é considerado como sendo um mosaico de domínios levemente mal orientados. Diversos defeitos estruturais são ilustrados esquematicamente na Fig. 10.8 e discutidos subsequentemente.

Defeitos pontuais

Os **defeitos pontuais** representam buracos ou lacunas na estrutura atômica que tipicamente estão ausentes em um arranjo regular (periódico). Uma vez que os defeitos representam desordem, sítios de defeitos e lacunas são mais prováveis em altas temperaturas. Exemplos específicos de defeitos pontuais são os *defeitos de Schottky* e os *defeitos de Frenkel*. Em um **defeito de Schtottky**, alguns cátions (ou ânions) estão ausentes de seus sítios normais na estrutura cristalina. Para que um cristal com tais defeitos retenha sua neutralidade elé-

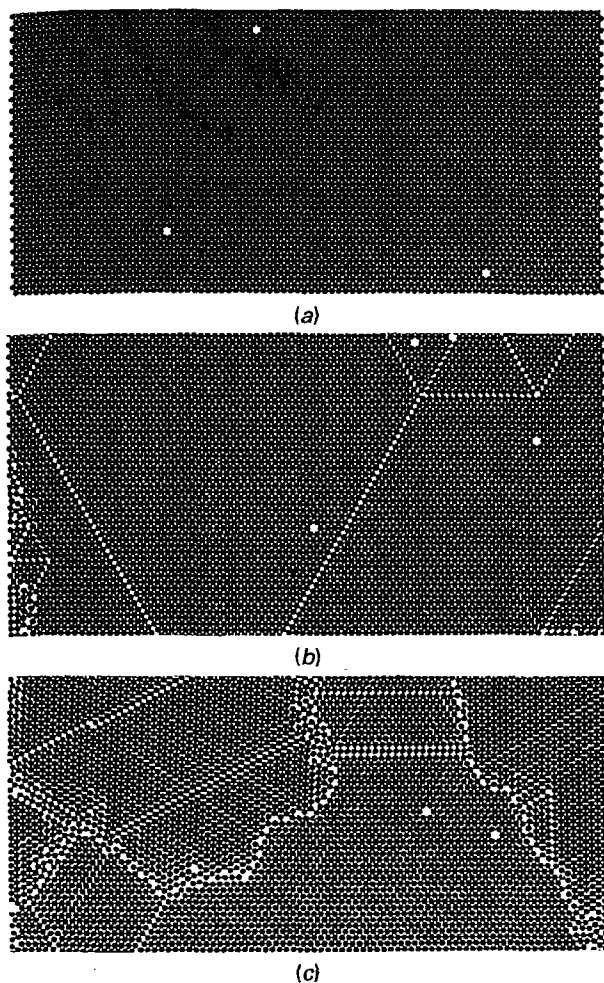



FIGURA 10.7 Um arranjo bidimensional de pequenas esferas como um modelo para uma estrutura cristalina (6000 bolas de alta precisão, de aço inoxidável entre duas capas acrílicas). (a) Empacotamento regular e denso de átomos com apenas três defeitos pontuais no padrão. (b) Defeitos pontuais e lineares no padrão. (c) Um mosaico de domínios separados por limites defeituosos. (Fotografias cortesia de Artorium, Inc., Montreal, Canada.)

trica, a carga total nas lacunas de cátions (ou defeitos) deve igualar aquela das lacunas de ânions (ou defeitos; Fig. 10.8a). Um **defeito de Frenkel** representa a ausência de um cátion ou ânion de seu sítio estrutural característico e a um mau posicionamento desse mesmo cátion (ou ânion) em um sítio intersticial (Fig. 10.8b). Isso é mais comum para cátions que para ânions, pois ânions tendem a ser maiores. Nenhum desses defeitos afetam a estequiometria do mineral.

Outro tipo de defeito é conhecido como **defeito relacionado à impureza**. Tais pontos defeituosos são o resultado da adição de um íon estranho: (1) em uma posição intersticial na estrutura cristalina (Fig. 10.8c) ou (2) no lugar de um ou mais dentre os íons normalmente presentes. Os *defeitos relacionados à impureza* irão modificar a composição química do cristal original "perfeito", mas as quantidades de impurezas são geralmente tão pequenas (no âmbito de partes por milhão ou por bilhão) que podem não ser detectadas em análises químicas rotineiras. Todavia, algumas propriedades, como cor, podem ser fortemente afetadas pela quantidade ínfima de impurezas.

Defeitos lineares

Os **defeitos lineares** envolvem concentrações de defeitos ao longo de feições lineares em uma estrutura cristalina. Tais defeitos lineares são comumente conhecidos como **discordâncias**, pois criam um deslocamento na estrutura cristalina. Existem dois tipos: **discordância de borda** e **discordância helicoidal**. Quando um plano de átomos ou íons em uma estrutura cristalina termina em uma linha em vez de continuar como seria requerido em um cristal perfeito, diz-se que ele possui uma discordância de borda (Fig. 10.8d). A presença de defeitos lineares permite que um cristal deforme-se sob tensão, pelo deslizamento desses defeitos lineares em uma escala atômica ao longo da estrutura. Os *planos de deslizamento* em uma estrutura cristalina representam planos de desajuste atômico e, assim, de menor coerência. As *discordâncias helicoidais* são defeitos estruturais arranjados ao longo de um eixo de um helicoide que normalmente não está presente na estrutura. A Figura 10.8e mostra que a superfície atômica superior da estrutura esquemática assemelha-se a uma rampa espiral, centrada em uma linha de deslocamento vertical, que é equivalente a uma direção do eixo do helicoide. Esses degraus em espiral são significativos durante o crescimento do cristal porque novos íons ou átomos, que são adicionados a superfície externa de um cristal em crescimento, são facilmente incorporados ao longo da borda (veja também Fig. 10.2).

Defeitos planos

Os **defeitos planos** representam zonas ao longo das quais os blocos levemente mal orientados dentro de uma única estrutura cristalina são unidos. Em cristais idealmente perfeitos, toda a estrutura interna é considerada como uma repetição rigorosamente contínua e simétrica de celas unitárias. Isso implica uma ordenação de curta e de longa distância. Em cristais menos ideais (mais reais), os blocos estruturais podem estar levemente mal orientados. Cada bloco em um mosaico tem uma ordem de curta distância, mas o cristal todo carece de ordem de longa distância. Esse arranjo resulta em zonas irregulares ou linhas de discordâncias de borda espaçadas em intervalos irregulares (Fig. 10.8f). Em uma estrutura tridimensional, essas zonas (ou linhas) são feições planas irregulares ao longo das quais íons (ou átomos) têm um ambiente estrutural irregular. Essas zonas de irregularidade são conhecidas também como *estruturas de linhagem*. As estruturas no outro lado de tais linhagens são levemente mal orientadas entre si. Quando as linhagens estão presentes, uma estrutura cristalina

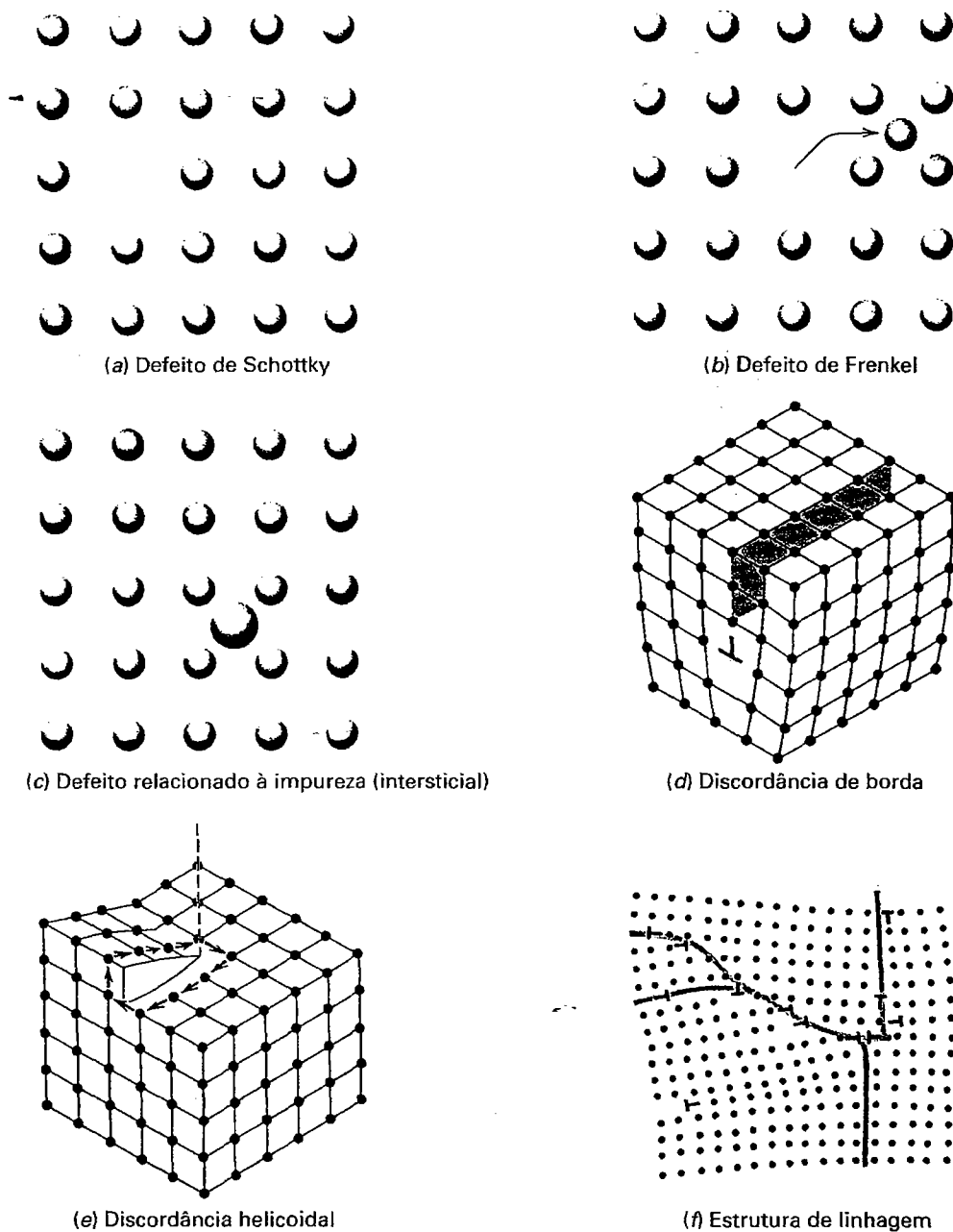



FIGURA 10.8 Representações esquemáticas de defeitos em estruturas cristalinas. (a) Um íon (ou átomo) está faltando na estrutura. (b) Um íon (ou átomo) está deslocado de seu sítio normal. (c) Uma impureza intersticial está aleatoriamente conectada em uma estrutura, afora isso, regular. (d) Um plano de átomos que se interrompe ao longo de uma linha de discordância (a discordância de borda é mostrada pelo símbolo gráfico ⊥). (e) Uma linha de discordância helicoidal (tracejada) em torno do qual os planos atômicos retorcem-se com uma forma helicoidal. (f) Um cristal feito de um mosaico de domínios que diferem levemente em sua orientação. As zonas irregulares (que são planos em três dimensões) de defeitos são estruturas de linhagem.

contínua deve ser vista como sendo compreendida por volumes de estruturas mais ou menos perfeitas que ocorrem em um mosaico de domínios levemente mal-orientados.

Outro defeito plano é uma **falha de empilhamento** na qual uma sequência regular de camadas (por exemplo, ao longo de eixo *c* de uma estrutura) é interrompida por uma camada impropriamente posicionada. Falhas de empilhamento também ocorrem quando uma das camadas requerida em uma estrutura cristalina perfeita está ausente. Exemplos disso são as sequências de íons (ou átomos) em um empacotamento hexagonal (*AB, AB, AB, ...*) interrompido por uma camada de empacotamento cúbico mais denso (*ABC, ABC, ABC,...*) (ver Capítulo 4 para uma discussão sobre o empacotamento mais denso).

Outros defeitos

Outros dois tipos de defeitos estruturais são exemplificados pela *ausência de solução sólida* e *centros de cor*. A ausência de solução sólida foi discutida no item "Variabilidade da composição dos minerais" (Capítulo 5) e os centros de cor, em "Origem da cor" (adiante neste capítulo).

Exemplos mineralógicos de defeitos estruturais

Os defeitos são vistos mais facilmente em nível atômico por meio de microscopia eletrônica de alta resolução (METAR, como mostrado na Fig. 10.9). A Figura 10.9a é uma imagem estrutural da crocidolita, uma variedade fibrosa do anfibólio

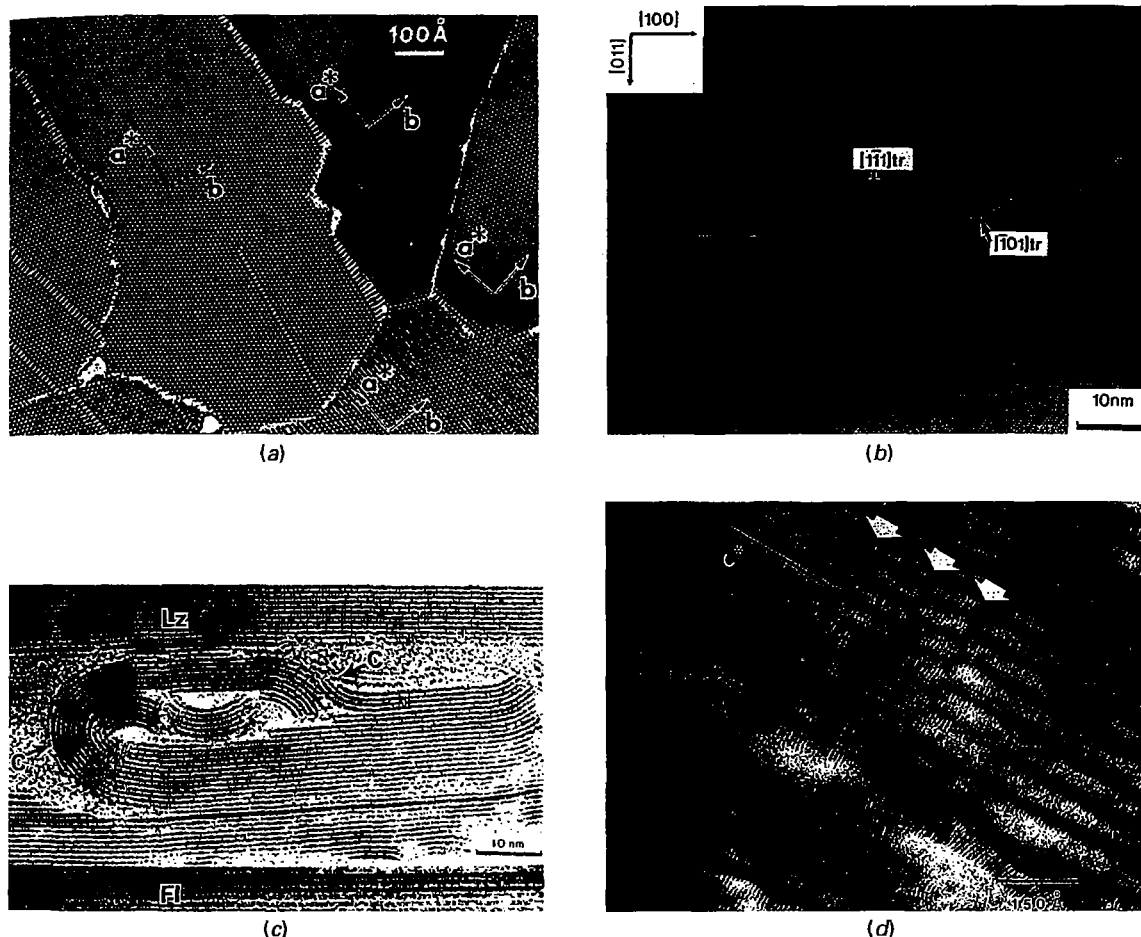



FIGURA 10.9 Ilustrações de complexidades e defeitos estruturais. (a) Imagem estrutural METAR de crocidolita, uma variedade fibrosa de riebeckita, vista do eixo *c*. As localizações das direções *a** e *b* são mostradas (*a** = *a* sen β). Os domínios muito suavemente rotados (*subgrãos*) são separados uns dos outros ao longo dos limites dos grãos. As feições lineares retas dentro dos diversos domínios são erros nas larguras das cadeias estruturais dos anfibólios. (De Ahn, J.H., e P.R. Buseck. 1991. Microstrutures and fiber-formation mechanism of crocidoltie asbestos, *American Mineralogist* 76: 1467-78; ver também, Fig. 10.7.) (b) Imagem estrutural de METAR de uma pequena região deslocada em uma matriz da granada grossulária, de outro modo, altamente regular. A região central deslocada é separada da matriz circundante por falhas de empilhamento. As direções cristalográficas são mostradas como [011] e [100]. [1̄1̄1]tr e [1̄01]tr representam os traços das direções [1̄1̄1] e [1̄01], respectivamente. Ambos os traços representam falhas de empilhamento. A escala está em nanômetros. (De Allen, F.M., B. K. Smith, e P.R. Buseck. 1987. Direct observation of dissociated dislocations in garnet. *Science* 238: 1695 – 97; foto por J. Berry.) (c) Imagem estrutural METAR de serpentina (C) localmente deformada (curvada) dentro da matriz de lizardita bem acamada, também uma variedade de serpentina. A região curvada ocorre ao longo de uma fratura de clivagem. Fl = mica flogopita. A escala está em nanômetros. (De Sharp, T.G., M.T. Otten, e P.R. Busseck. 1990. Serpentinization of phlogopite phenocrysts from a micaceous kimberlite. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 104: 530 – 39.) (d) Imagem METAR de modulações em antigorita, uma variedade de serpentina. As modulações têm aproximadamente 50Å de largura. A direção *c** = *c* sen β. As setas curtas brancas mostram limites defeituosos, que podem estar fora de fase ou limites de geminações. (De Busseck, P.R., e J.M. Cowley. 1983. Modulate and intergrowth structures in minerals and electron microscope methods for their study, *American Mineralogist* 68: 18 – 40; foto de G. Spinnler.).

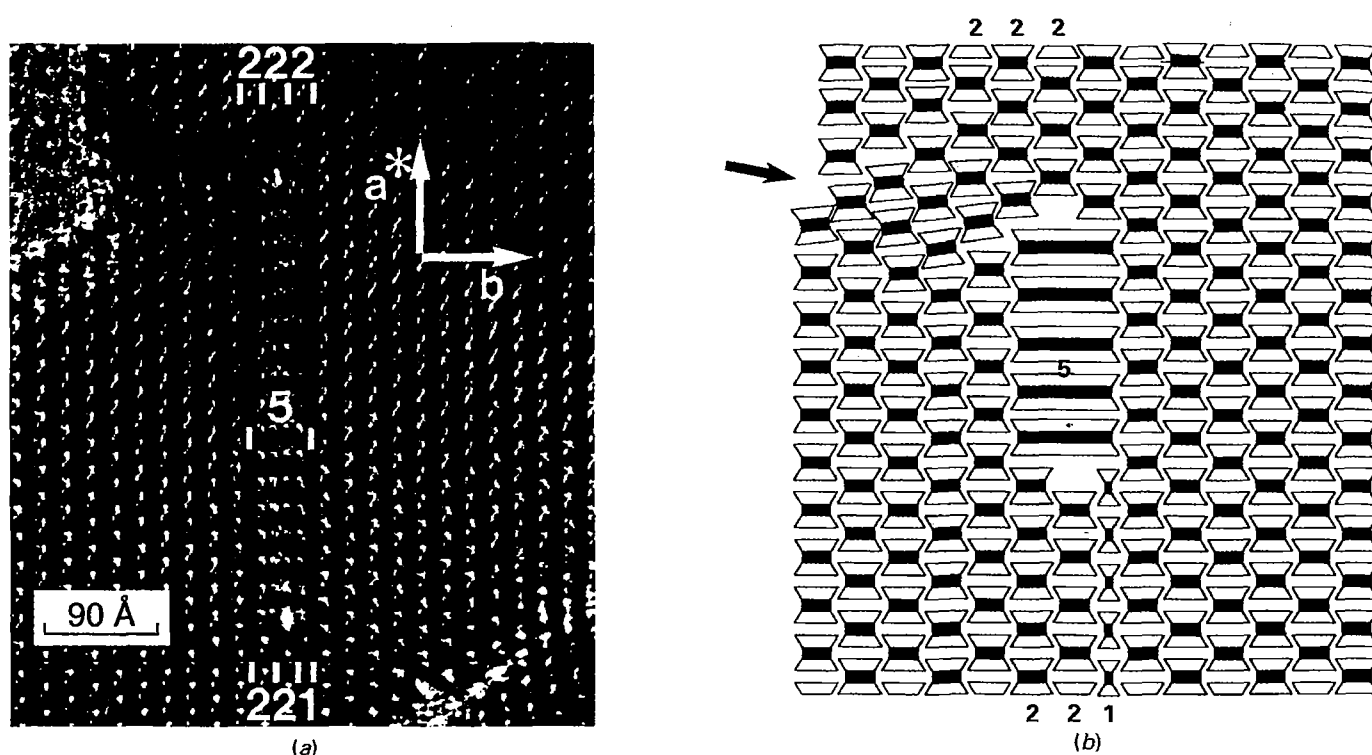



FIGURA 10.10 (a) Imagem estrutural METAR de crocidolita, um anfibólio fibroso, visto do eixo *c* da estrutura. Note a escala de 90Å (1 angstrom = 0,1 nanômetro.) A maior parte da imagem é composta por um padrão regular, que é uma imagem estrutural da junção de cadeia dupla na estrutura do anfibólio (veja também Fig. 18.22). Entretanto, a imagem também mostra defeitos na largura de cadeia quíntuplas (5) e simples (1) (eles estão marcados por números apropriados na imagem). Esses defeitos aparecem como linhas na imagem projetada, mas representam feições planas contínuas na estrutura tridimensional. As direções a^* ($a^* = a$ senβ) e *b* estão indicadas. (b) Uma representação sistemática utilizando pequenas vigas com forma de I para ilustrar as complexidades e defeitos observados na imagem estrutural em (a). A seta no topo esquerdo da figura aponta para uma região interrompida devido a um *mismatch** estrutural. Um *mismatch* similar ocorre logo ao "norte" e ao "sul" da cadeia quíntupla (5). O *mismatch* ao "sul" da cadeia quíntupla foi acomodado por um arranjo ordenado de cadeias com larguras duplas (2) e uma cadeia com largura simples (1). (*a* e *b* de Ahn, J.H., e P.R. Busseck. 1991. Microstrutures and fiber-formation mechanism of crocidolite asbestos, *American Mineralogist* 76: 1467 – 78.)

riebeckita, consistindo em um mosaico de domínios que podem mostrar orientações cristalográficas ligeiramente diferentes, separadas por estrutura de linhagem (defeitos planos) que representam limites de grãos. Falhas de empilhamento são mostradas em uma imagem estrutural da granada grossulária (Fig. 10.9b) onde uma região muito pequena (dentro de uma matriz de granada, afora isso, bem ordenada) é deslocada e separada do material circundante por falhas de empilhamento. Orientações desajustadas são mostradas na Fig. 10.9c, que apresenta uma região deformada, curvada (C) em uma matriz de lizardita (Lz), uma variedade de serpentina, afora isso, bem acamada. A Figura 10.9d representa modulações e deslocamento de camadas em uma estrutura de antigorita, uma variedade de serpentina. As modulações na estrutura da antigorita são feições em forma de onda que resultam de uma pequena proporção de desajuste que ocorre entre as camadas tetraédricas e octaédricas. Esse desajuste é acomodado por um encurvamento das camadas estruturais, similar ao que acontece quando uma lista telefônica é arqueada. Uma curva contínua resulta na estrutura do crisotilo (veja Figs. 18.37 e 18.39).

Os anfibólios apresentam uma variedade de defeitos e complexidades estruturais. A Figura 10.10a mostra diversos defeitos locais, tais como erros na largura de cadeias de tetraedros e desajuste na estrutura circundante. A Fig. 10.10b é uma interpretação esquemática dessas mesmas feições.

Intercrescimento de cristais

Durante o crescimento de minerais, podem acontecer deslocamentos não randômicos do arranjo atômico da estrutura. Isso resulta no desenvolvimento de padrões de intercrescimento relativamente comuns de minerais bem formados (bem como em grãos anédricos). Esses intercrescimentos podem ser de minerais de diferentes composições ou de minerais de mesma composição.

* N. de R.T.: O termo *mismatch* foi mantido por não ser costume sua tradução na literatura técnica em português. Seu significado remete para "desemparelhamento", "desencontro".

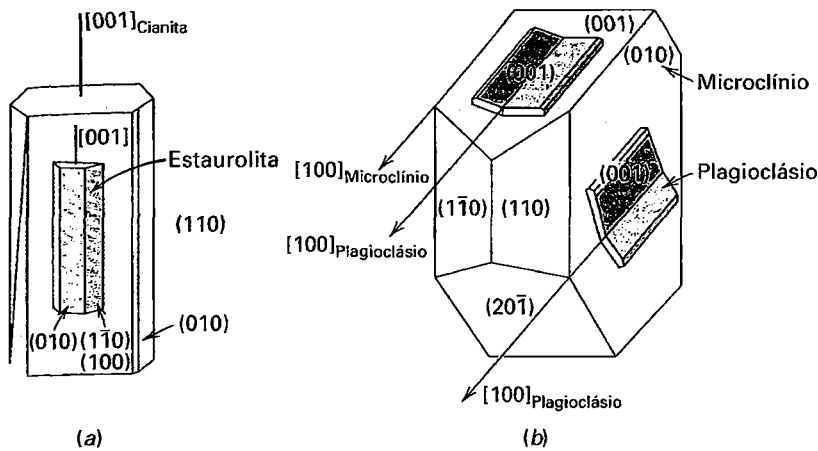



FIGURA 10.11 Exemplos de epitaxia. (a) Crescimento paralelo de estaurolita, $Fe_{3-4}Al_{18}Si_8O_{48}H_{2-4}$, e cianita, Al_2SiO_5. (b) Oligoclásio, $NaAlSi_3O_8$ com aproximadamente 13% de substituição por $CaAl_2Si_2O_8$, crescimento secundário de microclínio, $KAlSi_3O_8$. (Figura de Kern, R., e R. Gindt. 1958. *Bulletin Societé Française Min. Cryst.*, 81:264.)

Um tipo de crescimento cristalograficamente orientado, não aleatório, de uma substância em outra de diferente composição é conhecido como **epitaxia**. Embora os dois cristais composicionalmente distintos intercrescidos tendam a ter estruturas diferentes (e tamanhos de celas unitárias), existem planos em suas estruturas internas onde existe um bom ajuste (ou a menor quantidade de desajuste) entre eles. Essa similaridade no substrato reduz a energia requerida para a nucleação permitindo tal crescimento secundário preferencial.

Como um exemplo, temos a estaurolita (com simetria monoclínica), que pode ser observada como um crescimento secundário de cianita (com simetria triclínica) com o plano (010) da estaurolita paralelo ao plano (100) da cianita (Fig. 10.11a). Isso ocorre porque o espaçamento atômico (e composição) do plano (010) da estaurolita é similar ao do plano (100) da cianita. A estrutura da estaurolita é comumente descrita como sendo composta de camadas de cianita alternadas com camadas de hidróxido de ferro ao longo do plano (010) (ver Capítulo 19, página 495).

O crescimento epitaxial do feldspato plagioclásio (oligoclásio) em um cristal de microclínio está ilustrado na Fig. 10.11b. A direção comum entre duas diferentes estruturas é identificada pelas setas inclinadas para a frente que são paralelas a uma direção cristalográfica identificada como [100]. Os planos de ligação são (001) no plagioclásio e (001) e (010) no microclínio. Esses três planos têm um bom ajuste entre eles, mas não perfeito, em termos da estrutura interna e espaçamento atômico para os dois minerais envolvidos.

Os intercrescimentos não aleatórios da *mesma composição* são **crescimentos paralelos** (Fig. 10.12) e **maclas** ou **cristais maclados** (Fig. 10.13). Um agregado de cristais similares com seus eixos e faces cristalográficos paralelos uns aos outros é denominado de **crescimento paralelo.** Tais agregados, embora possam inicialmente parecer representar diversos grãos, são de fato um monocristal, porque a estrutura atômica interna permanece com sua orientação inalterada ao longo do espécime. O crescimento paralelo, como encontrado no quartzo e na barita, é ilustrado na Fig. 10.12.

Geminação

Sob certas condições de crescimento, dois ou mais cristais podem formar um crescimento ordenado e simétrico. Tais *intercrescimentos cristalograficamente controlados* são chamados de *macla.*

Uma **macla** é *um intercrescimento simétrico de dois ou mais cristais da mesma substância.*

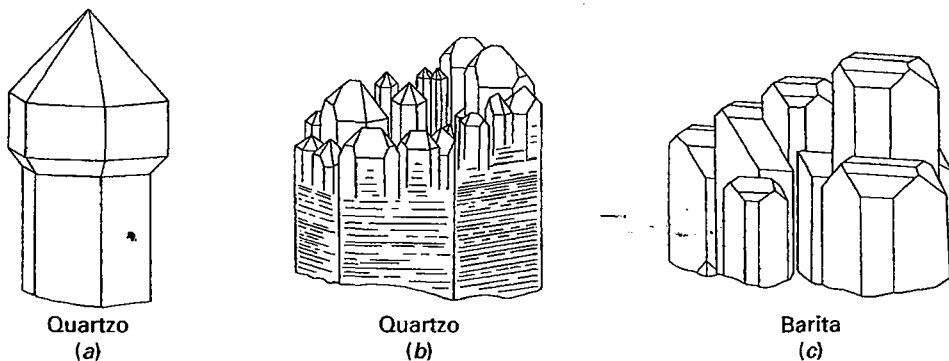



FIGURA 10.12 Exemplos de crescimento paralelo. (a) Crescimento secundário de um cristal de quartzo maior sobre um menor, formando a figura de um cetro. (b) A terminação de um cristal maior de quartzo com uma coleção de cristais menores, todos em orientação paralela. (c) Intercrescimentos paralelos de cristais de barita.

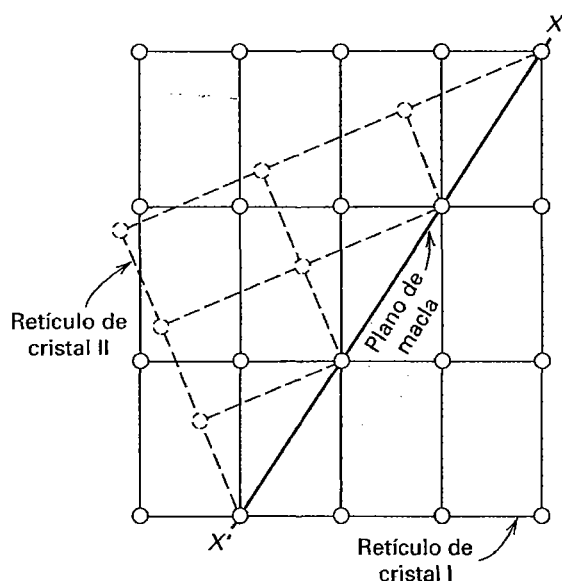



FIGURA 10.13 Seção através do retículo ortorrômbico de um cristal não maclado (nº I). Um complemento maclado de I é mostrado por II na posição inclinada. Ao longo da linha XX', os átomos são compatíveis com qualquer uma das duas orientações cristalinas, como mostrado pelos círculos sólidos e tracejados. Se a posição inclinada é escolhida, resulta um cristal maclado. Tal macla pode ser considerada como o resultado de uma rotação de 180° ao redor da linha XX' ou de uma reflexão especular ao longo de XX'.

As direções do retículo de um cristal em uma macla possuem uma relação cristalográfica definida com o outro cristal. O maclamento pode ser considerado um tipo de defeito cristalino plano.

As **maclas de crescimento** são o resultado de um posicionamento de átomos ou íons (ou grupos de átomos ou íons) no exterior de um cristal em crescimento de tal forma que o arranjo regular da estrutura cristalina original (e, assim, de seu retículo) é interrompido. Por exemplo, na Fig. 10.13, a linha XX′ pode ser considerada o traço de uma face externa de um cristal em crescimento. Um íon ou átomo (ou grupo de íons) terá a possibilidade de fixar-se em sítios estruturais que representam uma continuação dos nódulos no retículo do cristal I ou em nódulos compatíveis com o retículo do cristal II. No primeiro caso, a estrutura original é continuada sem interrupção, mas no último, resulta em uma relação maclada. O *crescimento maclado*, reflete assim, "acidentes" (ou defeitos de nucleação) durante o crescimento livre, e é considerado uma geminação primária. (A geminação que ocorre após crescimento cristalino é discutida no Capítulo 12, página 301.)

Os dois ou mais indivíduos cristalinos do agregado geminado são relacionados por um elemento de simetria que está ausente no cristal original (não geminado). O novo elemento de simetria, ou **elemento de macla**, traz um cristal individual em coincidência com outro cristal individual em uma posição maclada. A geminação nos grupos de mais baixa simetria geralmente produz um agregado resultante com simetria mais alta do que aquela individual, pois os planos de macla são elementos adicionais de simetria. A presença de maclas é frequentemente visível pela ocorrência de ângulos reentrantes no cristal resultante (ver por exemplo Figs. 10.20, 10.22 e 10.23).

As operações que relacionam o cristal ao seu complemento são operações de simetria: (1) reflexão por um plano especular, **plano de macla**; (2) rotação ao redor de uma direção cristalográfica comum a ambos, **eixo de macla**, com rotação angular normalmente de 180°; e (3) inversão ao redor de um ponto, **centro de macla**. Uma operação de macla é conhecida como uma **lei de macla**, que determina quando ocorre um centro, um eixo, ou um plano de geminação. A lei de macla também determina a orientação cristalográfica para os eixos ou planos de macla. Um plano de macla é identificado por seus índices de Miller [como (010) ou sua forma símbolo para todos os planos equivalentes {010}] e uma direção de eixo de macla é identificada por um símbolo de zona (como [001]). Várias leis de macla são discutidas para os seis sistemas cristalinos na Seção Leis comuns de macla.

A superfície na qual dois indivíduos são unidos é conhecida como **superfície de composição**. Se essa superfície é um plano, é chamada de **plano de composição**, e sua superfície pode ser irregular ou regular. O plano de composição é comumente, mas não invariavelmente, o *plano de macla*. Se a lei de macla é simplesmente um plano de macla, o plano de macla é sempre paralelo a uma superfície possível do cristal, mas nunca paralelo a um plano de simetria. O plano de macla é uma elemento de simetria adicional não presente no cristal não maclado. O eixo de macla é um eixo de zona ou uma direção perpendicular a um plano ordenado do retículo, mas não pode jamais ser um eixo de rotação (binário, quaternário ou senário) mesmo quando a rotação de macla envolvida é de 180°. Em alguns cristais, uma rotação de 90° ao redor de um eixo binário pode ser considerada uma operação de macla. (Animações de aspectos atômicos do maclamento são dados no módulo II do CD-ROM sob o título "Twinning".)

Classificação de macla

Cristais geminados são classificados ou como *maclas de contato* ou como *macla de penetração*. **Maclas de contato** têm uma *superfície regular de composição* separando os dois indivíduos. A macla é definida por um plano de macla tal como na Fig. 10.14a. Esse plano é um dentre quatro possíveis e cristalograficamente equivalentes às direções no octaedro {111} do sistema isométrico. Assim, para se descrever todos os planos de macla octaédricos, o símbolo da forma {111} é utilizado, em vez da notação (111) para um plano específico. Um exemplo notável de planos de macla octaédricos é observado no cobre nativo mostrado da Fig. 10.15. Outros exemplos de maclas de contato são ilustrados nas Figs. 10.14b e 10.14c. As **maclas de penetração** são compostas de grãos individuais interpenetrados, tendo uma *superfície de composição irregular*, e a lei de macla é geralmente definida por uma direção de eixo de macla (por exemplo, [111] ou [001]; Figs. 10.14d, e, f). (Diversas maclas diferentes são ilustradas, com animação, no módulo II do CD-ROM sob o título "Twinning".)

Maclas de contato

(a)

Espinélio
(b)

Quartzo
(c)

Maclas de penetração

Fluorita
(d)

Pirita
(e)

Ortoclásio
(f)

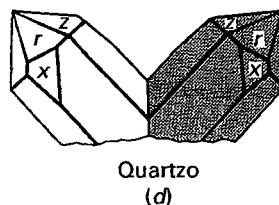
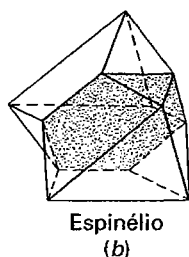
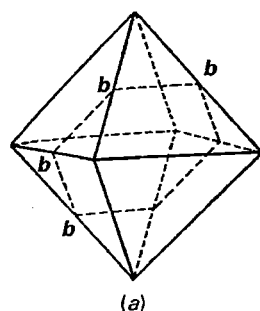
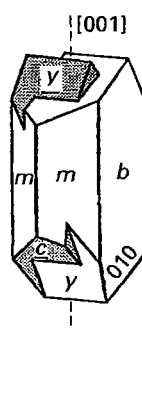
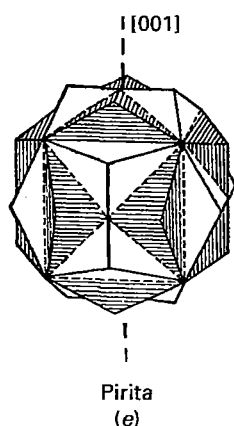
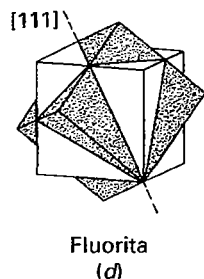



FIGURA 10.14 (a) Octaedro com possível plano de macla b-b ($\bar{1}11$). Esta é uma de quatro direções octaédricas na forma {111}. (b) Maclamento octaédrico como apresentado pelo espinélio. (c) Cristais levógiros e dextrógiros de quartzo segundo a *lei de macla do Japão* ($11\bar{2}2$). (d) Dois cubos interpenetrados de fluorita maclados em [111] como eixo de macla. (e) Dois cristais piritoédricos (de pirita) formando uma *Cruz de Ferro*, com eixo de macla [001]. (f) Ortoclásio exibindo a *lei de macla Carlsbad*, na qual dois cristais interpenetrados estão maclados por um eixo de rotação de 180° em torno do eixo *c*, na direção [001]. A seção esquemática, paralela a (010), revela a presença do eixo de macla binário ao longo de [001].

Os cristais maclados são adicionalmente classificados como **maclas de repetição** ou **múltiplas**, que consistem em três ou mais cristais individuais geminados de acordo com a mesma lei de macla. Se todas as superfícies de composição são paralelas, o grupo resultante é uma **macla polissintética** (Figs. 10.16a,b e c). Quando um grande número de indivíduos em uma macla polissintética estão muito próximos, as faces cristalinas ou as clivagens que atravessam os planos de composição mostram estriações por causa da posição reversa dos indivíduos adjacentes. Uma macla polissintética altamente diagnóstica é a macla da albita nos feldspatos da série dos plagioclásios. As lamelas da macla individual que podem ser vistas a olho nu são comumente bastante finas, variando de 0,1 a vários milímetros de espessura (veja Fig. 2.9b). Essa macla é evidenciada por linhas paralelas ou estrias vistas nas faces de clivagem (Figs. 10.16a e b; 10.17a e b). Maclamentos polissintéticos em um cristal de magnetita são apresentados na Fig. 10.17c.

As estrias, entretanto, como vistas na face do cristal, não são, de forma alguma, sempre resultantes do maclamento polissintético. As Figuras 10.17d e 10.17e mostram estrias que resultam do intercrescimento de duas formas. Os cubos de pirita (Fig. 10.17d) tipicamente exibem estrias que são o resultado de sucessivas combinações de outras faces ou formas, de um piritoedro, em linhas estreitas com o cubo. O cristal de magnetita, na Fig. 10.17e, exibe estrias nas faces de um dodecaedro causadas pelo crescimento gradual de faces octaédricas com contornos triangulares.

FIGURA 10.15 Espécime de cobre exibindo múltiplas maclas de espinélio. Cada cristal mostra um contorno aproximadamente triangular. O espécime é da Mina Ray, Pinal Co., Arizona, EUA, e tem 19 cm de altura. (Fotografia cortesia de Stuart & Donna Wilensky Fine Minerals, Wurtsboro, N.Y.)

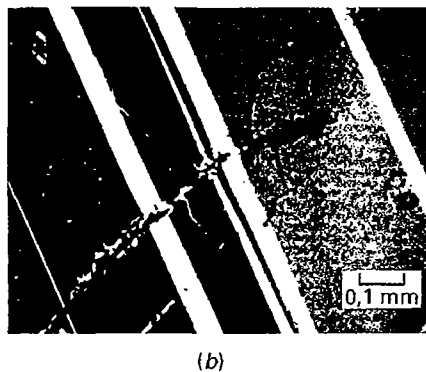
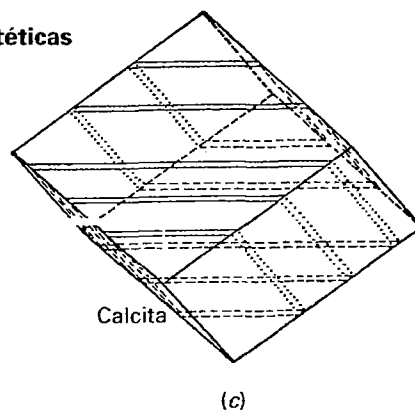
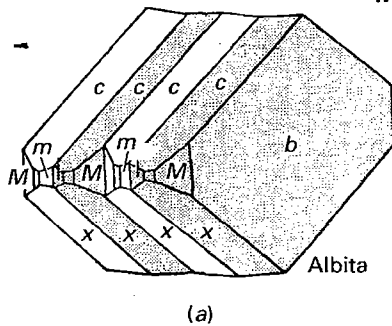
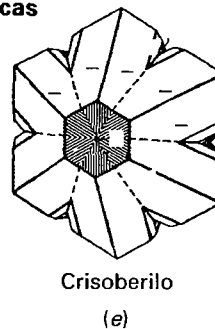
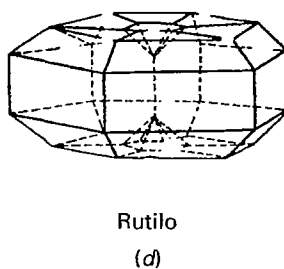



FIGURA 10.16 (a) Albita geminada polissinteticamente em {010}. (b) A mesma macla polissintética como em (a), mas vista em microscópio polarizador. As lamelas escuras e claras na albita são relacionadas por reflexão transversa (010). (c) Macla polissintética em calcita em {$\bar{1}$012}, que é uma das três direções do romboedro negativo. (d) Macla cíclica em rutilo com os planos de macla paralelos às faces da forma {011}. (e) Macla cíclica em crisoberilo com planos de macla paralelos às faces da forma {031}. Note a reentrância de ângulos entre os cristais individuais.

As **maclas cíclicas** têm lugar quando os planos de composição sucessivos não são paralelos (Figs. 10.16d e e, 16.28). As maclas cíclicas são comuns na aragonita e no rutilo.

A geminação é comum em cristais e o tamanho das maclas individuais pode variar desde uma escala quase atômica, com lamela de macla ou domínios de macla com tamanho na ordem de dezenas a centenas de angstroms, até escalas tão grandes que os espécimes são facilmente vistos a olho nu. É geralmente necessário fazer medidas morfológicas cuidadosas (principalmente por métodos de goniômetro de reflexão

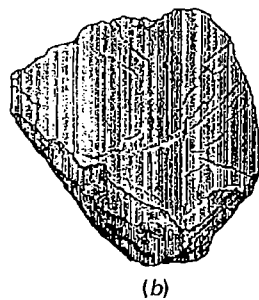
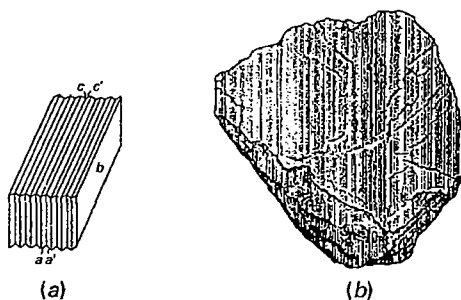
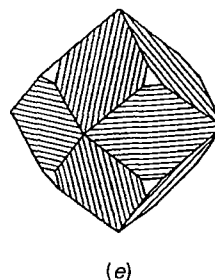
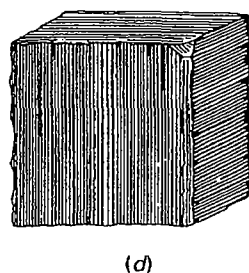
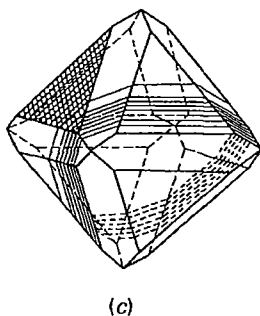



FIGURA 10.17 Maclamento polissintético e estrias. (a) Albita maclada polissinteticamente paralela ao plano vertical (010) marcado por *b*. (b) A aparência da macla da albita como estrias ou ranhuras sobre uma superfície de clivagem ou face cristalina. (c) Cristal octaédrico de magnetita com lamela de geminação aparecendo como estriamentos sobre uma face octaédrica. (d) Estrias em um cubo de pirita. (e) Estrias nas faces de um dodecaedro de magnetita causado pela presença de faces octaédricas,*o*. (De Klein, C. 2008. *Minerals and rocks: Exercises in crystal and mineral chemistry, crystallography, X-ray powder diffraction, mineral and rock identification, and ore mineralogy.* 3rd ed. Wiley, New York.)

e/ou precessão de raios X) para distinguir uma macla de um intercrescimento aleatório de cristais.

Leis comuns de macla

A descrição de uma **lei de macla** consiste em declarar a orientação cristalográfica do elemento, eixo, ou plano da macla. As duas orientações macladas de um retículo ortorrômbico (mostradas na Fig. 10.13) são relacionadas por uma reflexão especular ou uma rotação de 180° ao longo da direção *XX'*, que irá representar uma superfície plana em um retículo tridimensional. Ao longo dessa direção, existe uma perfeita coincidência dos nódulos do retículo (ou posições atômicas) dos cristais I e II. Na ilustração, a direção *XX'* (que irá representar uma superfície plana em um retículo tridimensional) é o contato entre dois cristais maclados. Quanto mais próximo da perfeição é o arranjo atômico periódico de um cristal, mais baixa será a energia interna. (Animações tridimensionais das leis de maclas consistentes com o desenho bidimensional da Fig. 10.13 podem ser vistas no módulo II do CD-ROM sob o título "Twinning".)

FIGURA 10.18 Fotomicrografia de maclamento tartan em microclínio. O espécime é visto através de um microscópio com polarizadores cruzados. A seção da fotografia é aproximadamente paralela a (001). As leis de macla representadas são albita com macla e plano de composição (010) e periclínio com direção de eixo [010].

Sistema triclínico

O feldspato pode ilustrar melhor o maclamento no sistema triclínico. Eles são quase universalmente maclados de acordo com a *lei da albita*, ao longo do plano de macla {010}, como mostrado nas Figs, 10.17a e b. Outro tipo importante de maclamento no feldspato triclínico é de acordo com a *lei do periclínio*, ao longo de [010], o eixo de macla. Quando as maclas da albita e do periclínio são densamente entrelaçadas, como frequentemente ocorre no microclínio, um padrão xadrez ou "tartan" pode ser visto ao microscópio com luz polarizada (Fig. 10.18). Os feldspatos triclínicos também geminam de acordo com as mesmas leis que os monoclínicos.

Sistema monoclínico

No sistema monoclínico, o maclamento em {100} e {001} é mais comum. A Figura 10.19 ilustra a gipsita com {100} como plano de macla produzindo o que é conhecido como *macla de cauda-de-andorinha*. Essa mesma figura também mostra três leis de macla que ocorrem no mineral ortoclásio. Duas delas são maclas de contato: uma *macla de Manebach* com {001} como plano de macla e uma *macla de Baveno* com {021} como plano de macla. A macla mais comum do ortoclásio é a *macla de Carlsbad*, uma macla de interpenetração na qual o eixo *c*, [001], é o elemento de macla. Nesse caso, os dois indivíduos são unidos ao longo de uma superfície irregular aproximadamente paralela a (010).

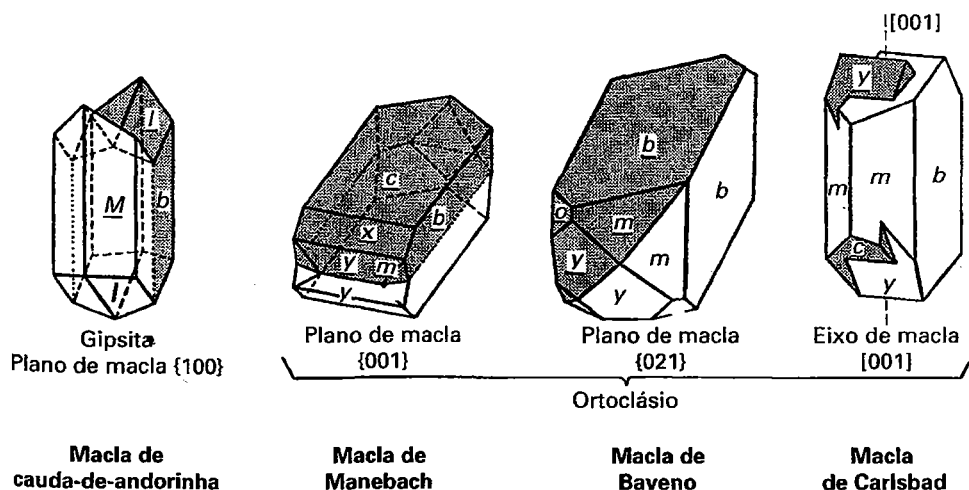



FIGURA 10.19 Exemplos de leis comuns de macla em cristais monoclínicos.

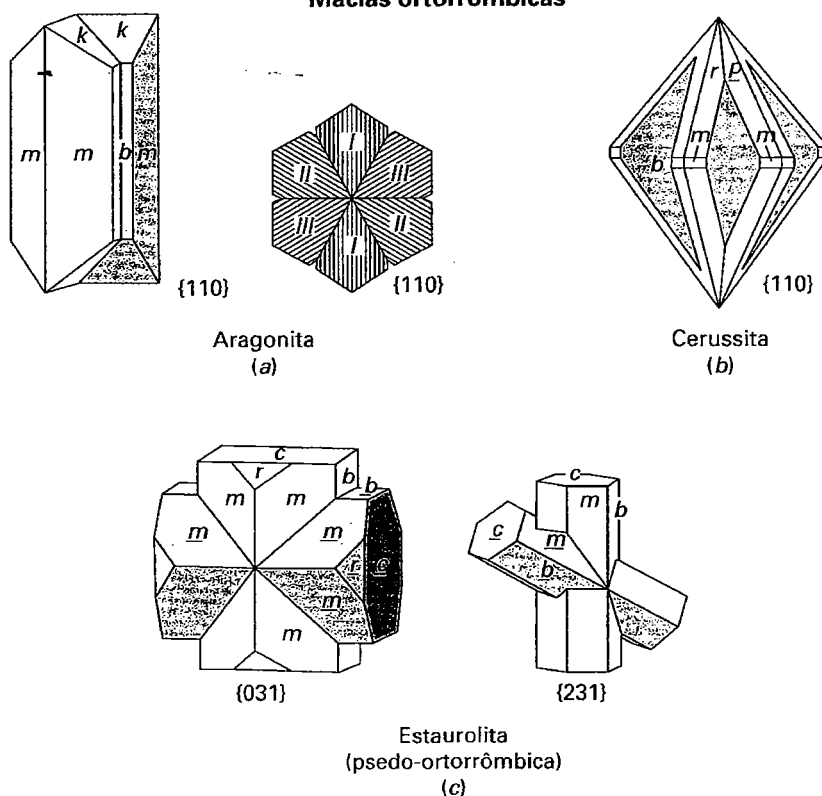



FIGURA 10.20 Exemplos de maclas comuns em cristais ortorrômbicos. (a) Maclamento de contato e cíclico em {110} na aragonita. (b) Uma macla cíclica em {110} na cerussita. (c) Estaurolita maclada em {031} e {231}. A estrutura da estaurolita é de fato monoclínica com $\beta \approx 90°$; assim, ela aparece como pseudo-ortorrômbica. Ela está ilustrada aqui por causa de sua morfologia de aparência ortorrômbica.

Sistema ortorrômbico

No sistema ortorrômbico, o plano de macla é mais comumente paralelo a uma face do prisma. A macla de contato da aragonita e as maclas cíclicas da aragonita e da cerussita são todas macladas em {110} (Figs. 10.20a e b). A aparência pseudo-hexagonal da aragonita ciclicamente maclada resulta do fato de que (110) $\wedge$ ($1\bar{1}0$) é aproximadamente 60°. O maclamento de um cristal semelhante a esse é reconhecido pela presença de ângulos reentrantes que ocorrem entre os cristais individuais (Fig. 10.20a). A estaurolita, que é monoclínico com um ângulo β próximo a 90°, é pseudo-ortorrômbico e morfologicamente parece ortorrômbico. Ela é comumente encontrada apresentando dois tipos de maclas de penetração. Em uma, com plano de macla {031}, resulta uma cruz de 90°; na outra, com plano de macla {231}, é formada uma cruz de 60° (Fig. 10.20c).

Sistema tetragonal

O tipo mais comum de macla no sistema tetragonal tem o plano de macla {011}. Cristais de cassiterita e rutilo, maclados de acordo com esta lei, são mostrados na Fig. 10.21.

Sistema hexagonal

No sistema hexagonal, os carbonatos, especialmente a calcita, servem como excelentes exemplos de três leis de macla. Diversos exemplos são mostrados na Fig. 10.22. O plano de macla pode ser {0001}, sendo *c* o eixo de macla (Fig. 10.22a), ou pode ser o romboedro positivo $\{10\bar{1}1\}$. Todavia, o maclamento no romboedro negativo $\{01\bar{1}2\}$ é mais comum (Figs. 10.22b e 10.23) e pode produzir maclas de contato ou maclas polissintéticas como o resultado da pressão. A facilidade do maclamento de acordo com essa lei pode ser demonstrada pelo maclamento artificial de um fragmento de clivagem de uma calcita transparente (espato da islândia) com pressão de uma estampa de uma faca (como mostrado no cristal mais à direita na Fig. 10.22b).

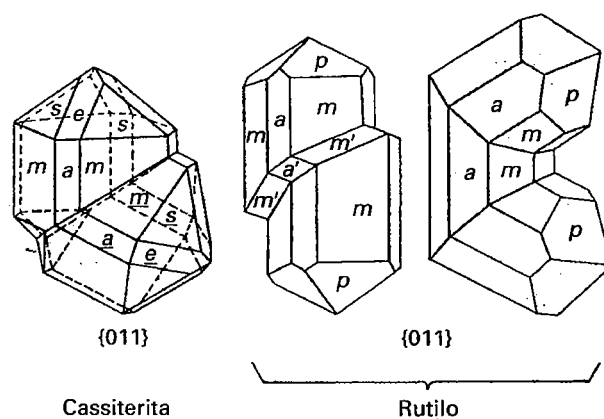



FIGURA 10.21 Exemplos de leis comuns de macla em cristais tetragonais.

Maclas hexagonais

Calcita

{0001}

(*a*)

{01$\bar{1}$2}

{01$\bar{1}$2}

(*b*)

Quartzo

{11$\bar{2}$0}
Macla do Brasil

(*c*)

{0001}
Macla do Delfinado

(*d*)

{11$\bar{2}$2}
Macla do Japão

(*e*)

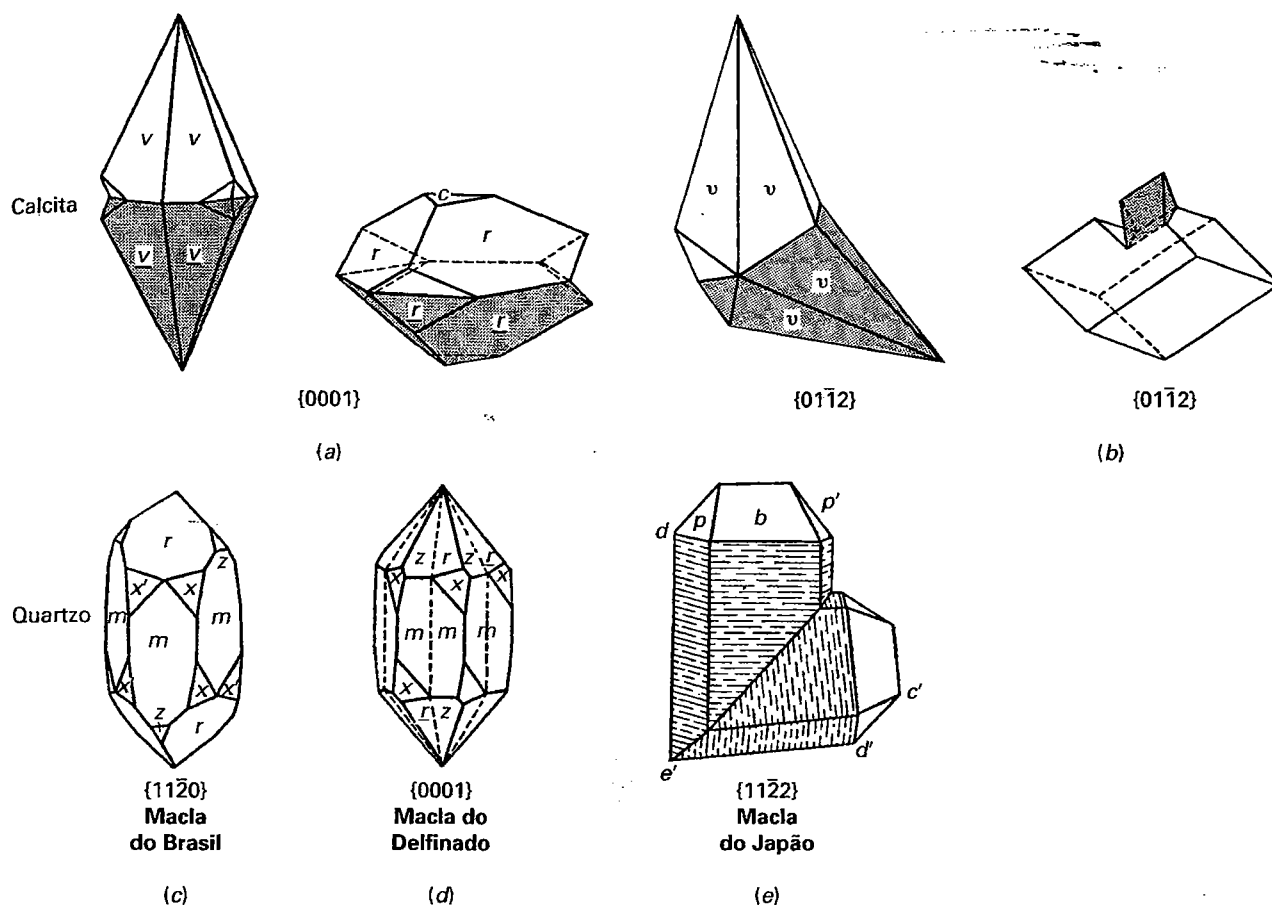



FIGURA 10.22 Exemplos de maclas no sistema hexagonal. (a) e (b) Várias maclas na calcita. A macla da calcita à direita é artificial e pode ser produzida pela pressão da ponta de uma face. (c) Uma *macla do Brasil* no quartzo. (d) Uma *macla do Delfinado* no quartzo formada pela rotação de 180° ao redor do eixo c, [0001]. (e) Uma *macla do Japão* no quartzo.

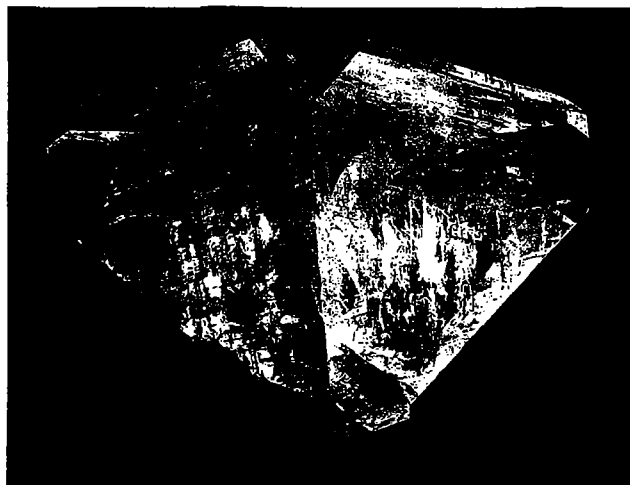



FIGURA 10.23 Calcita mostrando uma "macla borboleta" e um ângulo reentrante proeminente entre os cristais individuais. Espécime de Nanjing, China, com 6 ½ polegadas de largura. (Fotografia cortesia de Stuart & Donna Wilensky, Wilensky Fine Materials, Wurtsboro, NY.)

O quartzo exibe diversos tipos de macla. A Figura 10.22c ilustra a *lei do Brasil* com o plano de macla paralelo a {11$\bar{2}$0}. Aqui, indivíduos da direita e da esquerda formaram uma macla de penetração. A Figura 10.22d mostra uma *macla do Delfinado**, que é uma macla de penetração tendo *c* como o eixo de macla. Tais maclas são compostas por dois indivíduos dextrógiros ou levógiros. A Figura 10.22e ilustra a *lei do Japão* com o plano de macla {1$\bar{1}$2}. Os ângulos reentrantes geralmente verificados nos cristais maclados não são presentes nas maclas do Brasil ou do Delfinado.

Sistema isométrico

Na classe $4/m\bar{3}2/m$ do sistema isométrico, o eixo de macla, com raras exceções, é um eixo ternário, e o plano de macla é paralelo a uma face do octaedro. As Figuras 10.14a e b mostram um octaedro com planos *bb* como um possível plano de macla, bem como um octaedro maclado de acordo com essa lei, formando uma macla de contato. Esse tipo de macla

* N. de R.T.: Também conhecido como "macla Dauphiné".

é especialmente comum no espinélio e é denominado *macla do espinélio*. A Figura 10.14d mostra dois cubos formando uma macla de penetração com o eixo de inversão rotatória ternário [111] como eixo de macla.

Na classe $2/m\bar{3}$, dois piritoedros podem formar uma macla de penetração (Fig. 10.14e) com uma rotação de 90° ao redor do eixo de macla [001]. Essa macla é conhecida como *cruz de ferro*. A morfologia expressa por cristais maclados pode ser altamente diagnóstica na identificação de espécies minerais.

Origem da cor

Os minerais possuem muitas propriedades, dentre as quais a cor é, geralmente, a primeira e mais facilmente observada. Para muitos minerais, a cor serve como um critério distintivo; a maioria das pessoas reconhecerá um número de minerais de gema e pedras preciosas, mostradas nas Estampas IX a XII (Capítulo 20), com base apenas em suas cores. Todavia, em muitos minerais, a cor é uma das propriedades diagnósticas mais variáveis e não confiáveis. Isso se deve, em parte, ao fato de que a origem da cor em muitos minerais é uma resposta às irregularidades estruturais.

A **cor** é a resposta do olho ao campo visível da luz do espectro eletromagnético (Fig. 10.24). A luz visível representa um intervalo do comprimento de onda de aproximadamente 350 a 750 nanômetros (nm, 1nm = 10 angstrom). A energia da luz, como de toda radiação eletromagnética, pode ser expressa como segue:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu}$$

onde E denota energia, h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz (uma constante), ν é a frequência, λ é o comprimento de onda e $\bar{\nu}$ é o número da onda. O número de onda, $\bar{\nu}$, é o recíproco do comprimento de onda e como é diretamente proporcional à energia, é comumente usado na análise da cor dos minerais. O alcance do espectro de luz visível é definido em termos de escalas de energia, comprimento de onda e número de onda na Fig. 10.24.

FIGURA 10.24 Uma parte do espectro eletromagnético, com três formas de especificar numericamente as cores. A escala de comprimento de onda está em nanômetros (nm; 1 nm = 10 Å); a escala de número de onda expressa o número de comprimentos de onda por unidade de comprimento (cm).

Quando a luz branca atinge a superfície de um mineral, ela pode ser transmitida, espalhada (dispersada), refletida, refratada ou absorvida (veja Fig. 2.5). Os processos de espalhamento (dispersão) e reflexão são parte da propriedade percebida como *brilho* de um material (ver Capítulo 2). Se a luz não sofre absorção, o mineral é incolor em luz refletida e transmitida. Diferentemente, os minerais são coloridos quando certos comprimentos de onda da luz são absorvidos.

A cor percebida resulta da combinação dos comprimentos de onda remanescentes que são transmitidos através do cristal e atingem o olho.

Para determinar quais comprimentos de onda são absorvidos por minerais (e quais são transmitidos), um instrumento denominado *espectrômetro* é usado para medir quantitativamente a absorção. O resultado de tal instrumento é um *espectro de absorção*; um exemplo para o mineral berilo é dado na Fig. 10.25. Os picos nesse padrão representam a absorção de comprimentos de onda da luz específicos e são o resultado da interação da luz com esses comprimentos de onda com íons, moléculas e ligações na estrutura irradiada. As absorções entre 0,4 e 0,7 μm resultam de **cromóforos**, ou metais de transição tais como Fe^{+3} e Cr^{+3}, que causam a cor (*cromóforo* é derivado da palavra grega *khrôma*, significando aquilo que causa cor). Na região do infravermelho entre 1 e 4,5 μm, existem absorções decorrentes de moléculas, tais como H_2O e CO_2, que são intersticiais nos canais hexagonais da estrutura do berilo (veja Fig. 5.8). Acima de 4,5 μm, as absorções são resultado de vibrações do retículo cristalino ou os chamados modos do retículo. Como essas absorções caem fora do espectro da luz visível, elas não afetam a cor percebida.

Como discutido no Capítulo 3, as energias dos elétrons ocorrem em unidades discretas, ou *quanta*, e existem diferenças energéticas bem definidas entre esses níveis de energia permitidos. Quando a radiação eletromagnética interage com um material, aqueles fótons com comprimento de onda cujas energias correspondem exatamente às diferenças de energia entre os níveis eletrônicos serão absorvidos pela excita-

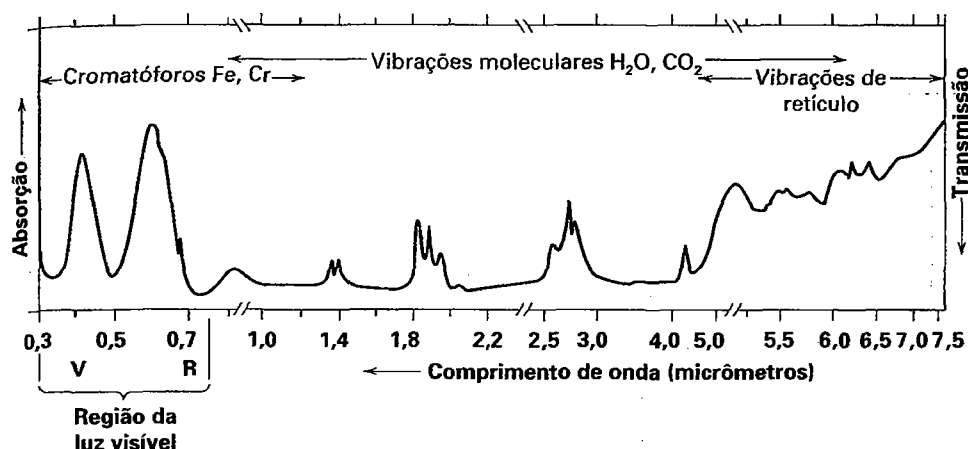



FIGURA 10.25 O espectro visível e infravermelho do berilo. Os picos correspondem a bandas de absorção. A absorção na região visível (0,1 a 0,8 μm) é causada por cromatóforos de Fe e Cr; a absorção na região 0,8 a 6,5 μm é resultado de vibrações moleculares; e a absorção acima de 4,5 μm é o resultado de vibrações de retículo. 1 micrômetro (μm) = 1.000 nanômetros (nm). V = violeta. R = vermelho. (Conforme Wood, D.L., e K. Nassau 1968. The characterization of beryl and emerald by visible and infrared absortion and spectroscopy, *The American Mineralogist* 53: 777-801.)

ção de elétrons de um nível para outro de mais alta energia. Em minerais coloridos, as diferenças de energia entre esses níveis eletrônicos estão dentro do *espectro de energia da luz visível*. Assim, quando a luz branca brilha em um mineral, certos comprimentos de ondas são absorvidos, causando excitação dos elétrons entre esses níveis. Esses comprimentos são, assim, removidos do espectro, e isso é a causa fundamental das cores nos minerais.

A cor nos minerais varia amplamente. A cor pode ser usada como uma propriedade diagnóstica apenas quando o elemento causador da cor (um cromóforo) é *essencial para o mineral*. Isto é, o elemento deve estar sempre presente em uma quantidade específica que faz com que em todos os espécimes do mineral tenham uma cor constante.

Por exemplo, a granada almandina, $Fe_3Al_2Si_3O_{12}$, é sempre vermelha-escura quando pura; e sua cor é uma característica diagnóstica. Substituições elementares causam uma gama de cores em minerais. Quando a cor é resultante de tais substituições químicas (por exemplo, Mn substituído por Fe), normalmente ela não é uma propriedade diagnóstica. As razões para isto serão discutidas adiante.

Diversos mecanismos eletrônicos e físicos fazem com que os minerais sejam coloridos; apenas quatro serão considerados aqui (veja Nassau, 1987, para outras causas da cor; veja também Rossman, http://minerals.gps.caltech.edu/COLOR_Causes/index.htm). Os *processos eletrônicos* responsáveis pela cor em minerais podem ser classificados como **transições do campo cristalino, transições dos orbitais moleculares (transferência de carga)** e **centros de cor.** O *processo físico* que faz os minerais serem coloridos é a presença de **impurezas sólidas** na forma de misturas mecânicas. A discussão desses fenômenos a seguir é baseada extensivamente nas publicações de Loeffler e Burns (1976) e Nassau (1978, 1980).

Transições do campo cristalino

A transições do campo cristalino são transições eletrônicas entre orbitais 3*d* parcialmente preenchidos de elementos de transição. Esses elementos pertencem à primeira série de transição cuja configuração eletrônica tem a forma geral: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10-n} 4s^{1-2}$, com orbitais 3*d* parcialmente preenchidos (veja Tabelas 3.5 e 3.6). As transições do campo cristalino são mais comuns em minerais contendo os elementos de transição: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni e Cu. Desses elementos, o Fe é o mais abundante na crosta terrestre e por essa razão é uma causa dominante da cor em minerais. Isso também está relacionado ao fato de Fe^{+2} facilmente substituir Mg^{+2}. O Mg não causa cor aos minerais, mas com a sua substituição pelo Fe, os minerais ricos em Mg podem tornar-se coloridos. Os elétrons nos orbitais 3*d* parcialmente preenchidos podem ser excitados por *quanta* de energia do espectro visível; as transições eletrônicas absorvem essas ondas de luz, desse modo, removendo-os do espectro. Essa absorção produz a cor. De forma distinta, os compostos iônicos feitos de íons com configuração de gás nobre são geralmente incolores. Isso porque a lacuna de energia entre um orbital *p* ocupado e o próximo disponível não ocupado é consideravelmente maior que a energia da luz visível. Assim, nenhum comprimento de onda específico na escala da luz visível é absorvido e o mineral resultante é incolor.

A **teoria do campo cristalino** descreve as transições eletrônicas entre orbitais *d* parcialmente preenchidos. As cargas negativas dos ânions de coordenação (em uma coorde-

nação poliédrica) criam um campo elétrico ao redor do íon de metal de transição central. Isso é conhecido como *campo cristalino*, que têm uma simetria específica e forma resultantes do número de ânions, de suas distâncias do cátion e de suas cargas. Os cinco orbitais $3d$ de um metal de transição têm a mesma energia na ausência de íons vizinhos. Eles também têm probabilidades distintas de distribuição para os elétrons (veja Fig. 3.4c). Dois desses orbitais, $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2}, têm suas máximas densidades de elétrons ao longo de eixos de coordenadas x, y e z e são referidos como o conjunto e_g. Os outros três orbitais, d_{xy}, d_{yz} e d_{xz}, têm sua maior densidade de elétrons nas direções entre os eixos de coordenadas. Estes são referidos como o conjunto t_{2g}. Quando um íon de um elemento de transição é circundado por uma nuvem de carga negativa com simetria esférica, todos os orbitais eletrônicos têm a mesma energia. Todavia, a energia total de seus níveis irá exceder aquela do íon livre, pois o campo negativo esférico irá repelir igualmente todos os elétrons desses orbitais, o que aumenta a sua energia potencial (Fig. 10.26, compare a e b).

Quando um íon de metal de transição é posicionado em um sítio de coordenação em um mineral, há uma interação não uniforme do campo cristalino com vários orbitais d pelos ânions vizinhos. Se o poliedro de coordenação ao redor do cátion é octaédrico (Fig. 10.26c), a repulsão eletrostática entre os orbitais aniônicos e os orbitais com cátions centralizados eleva o nível de energia dos orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} (cujos lóbulos de densidade de elétrons estão *ao longo* de eixos e diretamente através dos ânions, veja Fig. 3.4c) relativos aos orbitais d_{xy}, d_{yz} e d_{xz} (cujos lóbulos de densidade de elétrons estão entre os eixos). Isso resulta nos seis ânions circundantes dividindo os níveis de energia $3d$ do cátion central (Fig. 10.26d) e é conhecido como **divisão do campo cristalino.** Nesta ilustração da divisão do campo cristalino, um poliedro octaédrico de ânions foi utilizado. Os minerais geralmente são formados por diversos poliedros de diferentes coordenações (tetraédrica, octaédrica, etc.) e nesses diferentes poliedros, a divisão de níveis de energia dos orbitais $3d$ dos metais de transição também será diferente (veja Dyar, 1997). Esses vários níveis de energia causam a absorção de diferentes comprimentos de onda de luz e resultam em uma gama de cores de minerais. Além disso, qualquer distorção do poliedro de coordenação ao redor do elemento de transição central irá causar níveis adicionais de divisão dos orbitais $3d$.

Para ilustrar esse processo, três minerais bem conhecidos e suas gemas serão a seguir discutidos: (1) peridoto, uma variedade gemológica de olivina, com cor transmitida amarela-esverdeada (veja Estampa XI, nº 1); (2) crisoberilo, com cor característica amarela-esverdeada pálida (veja Estampa X, nº 8); e (3) almandina, um membro do grupo da granada, com cor transmítida vermelha-escura (veja Estampa XI, nº 2).

O peridoto é uma olivina com qualidade gemológica, $(Mg, Fe)_2SiO_4$. A estrutura cristalina da olivina consiste em tetraedros independentes de SiO_4 ligados a Mg^{+2} e Fe^{+2} em coordenação octaédrica (ver Fig. 18.4). Os íons de Fe^{+2} são distribuídos entre dois sítios octaédricos levemente diferentes (designados *M1* e *M2*). Se a luz branca ilumina um peridoto, pode-se obter uma medida da quantidade de luz absorvida como sendo uma função do comprimento de onda, cujo espectro óptico é mostrado na Fig. 10.27. Os comprimentos de onda da luz, que correspondem em energia exatamente à soma das diferenças de energia causadas nos orbitais $3d$ pela divisão

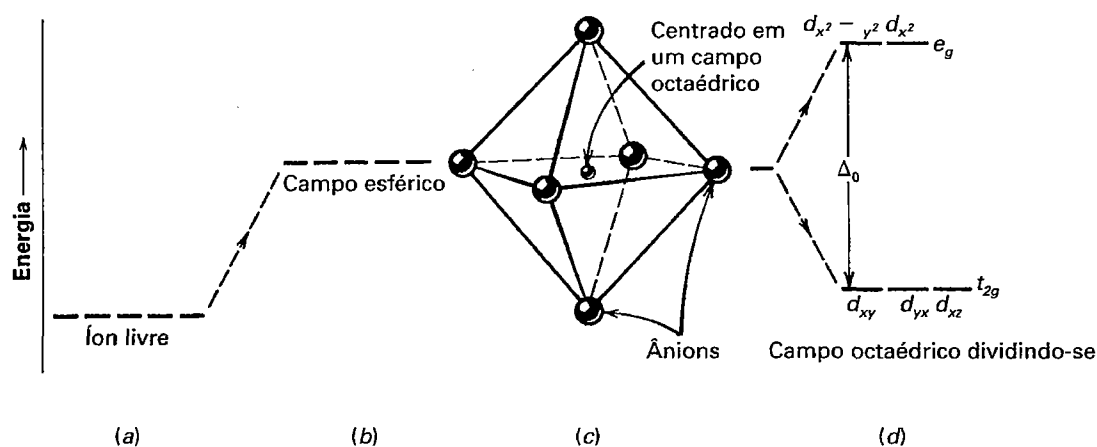



FIGURA 10.26 Representação esquemática dos níveis de energia dos 5 orbitais $3d$ em metais de transição. (a) Um íon livre sem vizinhos circundantes, como em um estado gasoso, está com a mais baixa energia relativa. (b) Os íons circundados por uma carga negativa uniforme e esfericamente distribuída, situam-se em um alto nível de energia. (c) O íon de metal de transição circundado por um campo octaédrico de cargas negativas (ânions) experimenta uma separação de energia (ou divisão do campo cristalino, Δ_0) dos orbitais $3d$, como mostrado em (d). Os cinco orbitais $3d$ são separados em um grupo de energia mais alta (o conjunto e_g) e um grupo de energia mais baixa (o conjunto t_{2g}). (Adaptado de Loefler, B.M. e R.G. Burns. 1976. Shedding light on the color of gems and minerals, *American Scientist* 64: 636-47.)

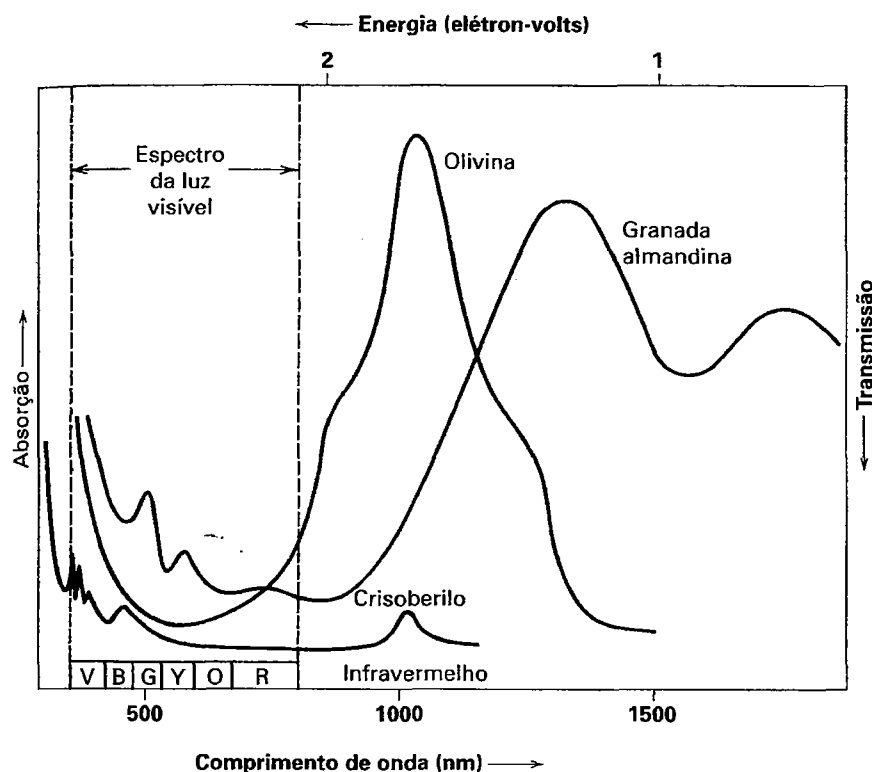



FIGURA 10.27 Espectro de absorção de dois minerais com Fe^{+2}: peridoto, uma variedade gemológica da olivina, e almandina, um membro do grupo da granada. O espectro de um mineral contendo Fe^{+3}, o crisoberilo, também é mostrado. Essas energias absorvidas são removidas do espectro da luz visível. (De Loeffler, B.M. e R.G. Burns. 1976, Shedding light on the color of gems and minerals, *American Scientist* 64: 636-47. Reprinted by permission of *American Scientist*, journal of Sigma Xi, *The Scientific Research Society*.)

dos campos cristalinos, são absorvidos. Essa absorção pelo peridoto acontece principalmente na região do infravermelho e, consequentemente, não tem impacto algum no que é observado. Mas existe alguma extensão na escala visível. A absorção dos componentes vermelho e azul-violeta da luz branca resulta na cor (transmitida) verde-amarela do peridoto. Assim, o Fe^{+2} na coordenação hexagonal produz a transmissão de uma cor verde característica desses minerais.

O estado de oxidação do elemento de transição também afeta a cor transmitida. No crisoberilo, Al_2BeO_4, algum Fe^{+3} pode substituir Al^{+3}. A estrutura cristalina do crisoberilo é muito similar àquela do peridoto, com Al^{+3} (e pequenas quantidades de Fe^{+3}) na coordenação octaédrica. O espectro de absorção óptica do crisoberilo (Fig. 10.27) é, todavia, muito diferente daquele do peridoto. O crisoberilo absorve apenas fracamente na região o violeta e o azul do espectro, dando a cor amarela pálida característica do crisoberilo contendo Fe^{+3}. As diferenças no espectro de absorção entre o peridoto e o crisoberilo são o resultado das diferenças na estrutura eletrônica do Fe^{+2} e Fe^{+3}.

A mudança no poliedro de coordenação ao redor do elemento de transmissão também afeta o espectro de absorção e a luz transmitida resultante. Na estrutura da granada (veja Fig. 18.5), por exemplo, os tetraedros independentes de SiO_4 estão ligados a cátions trivalentes com coordenação octaédrica e cátions divalentes com coordenação de ordem 8 (coordenação cúbica distorcida). Em uma variedade comum de granada ($Fe_3Al_2Si_3O_{12}$, almandina), o Fe^{+2} reside no sítio de ordem 8. O espectro de absorção de uma almandina é dado na Fig. 10.27. Nesse caso, os picos principais de absorção ocorrem inteiramente fora da região do espectro da luz visível, com menos absorção na região do violeta-azul-verde-amarelo. A cor transmitida resultante disso é um vermelho profundo.

Outros dois minerais que ocorrem como gemas altamente valorizadas ilustram ainda outro fator contribuinte para a cor. São eles: (1) esmeralda, uma variedade de berilo verde-herbáceo, contendo Cr, $Be_3Al_2Si_6O_{18}$ (veja Estampa IX, n^{os} 2 e 5), e (2) rubi, uma variedade de coríndon vermelho-sangue contendo Cr, , Al_2O_3 (veja Estampa IX, n^{os} 4 e 7). Em ambos minerais, pequenas quantidades de Cr^{+3} substituem Al^{+3} no sítio hexagonal (octaedros com alguma distorção). No berilo, um ciclosilicato (veja Fig. 5.8), os seis oxigênios ao redor do Al^{+3} (ou Cr^{+3}) são compartilhados com tetraedros de SiO_4 e BeO_4. No coríndon, um óxido constituído de camadas hexagonais de oxigênio empacotadas densamente, o Al^{+3} (ou o Cr^{+3}) ocupa os interstícios entre essas camadas. Na estrutura do silicato do berilo existe um componente covalente na ligação, enquanto no coríndon a ligação é mais iônica. Isso resulta em um campo cristalino mais fraco ao redor do Cr^{+3} no berilo do que no coríndon, mudando a energia necessária para excitar os elétrons. Essas diferenças são claramente refletidas na Fig. 10.28, que compara o espectro de absorção das duas gemas. Embora a cor dessas duas gemas seja causada pelo Cr^{+3}, suas cores resultantes são vastamente diferentes. Na esmeralda, os picos de absorção estão a uma energia mais baixa do que no rubi. Naquela gema, as absorções estão

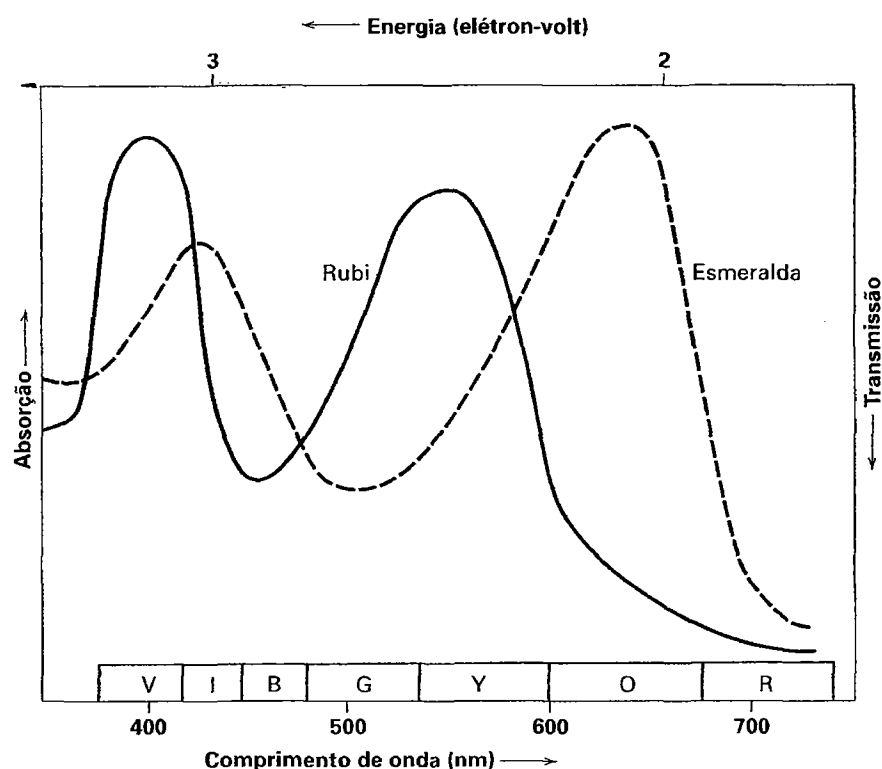



FIGURA 10.28 Espectro de absorção da esmeralda e do rubi. Na esmeralda, onde o campo cristalino ao redor do Cr^{+3} é mais fraco, os picos de absorção são deslocados para a energia mais baixa, produzindo transmissão de comprimentos de onda verde. No rubi, os picos de absorção do Cr^{+3} estão em mais alta energia, permitindo a transmissão principalmente nas regiões do azul e do vermelho. (De Loeffler, B.M. e R.G. Burns. 1976, Shedding light on the color of gems and minerals. *American Scientist* 64: 636-47. Reimpresso com permissão do *American Scientist*, journal of Sigma Xi, The Scientific Research Society.)

nas regiões do violeta e do azul, do amarelo, do laranja e do vermelho. Isso confere transmissão na região verde resultando na cor verde-esmeralda. Já no rubi, existe absorção no violeta, no verde e no amarelo, com transmissão no azul e no vermelho. A cor vermelha resultante do rubi é adicionalmente intensificada pela fluorescência vermelha característica. Isto é, não apenas o rubi absorve a maior parte dos comprimentos de onda da luz branca, mas ele também emite luz vermelha por fluorescência (ver Capítulo 2).

Em síntese, os diversos fatores que influenciam a cor transmitida produzida pelo campo cristalino de interação são:

1. a presença de um elemento de transição específico,
2. seu estado de oxidação (valência), que determina o número de elétrons nos orbitais 3*d*,
3. a geometria do sítio no qual o metal de transição reside (octaédrico, tetraédrico, etc.),
4. a força do campo cristalino (carga em ânions, distorção do poliedro de coordenação, etc.) e
5. o modo como o olho humano interpreta o padrão de comprimentos de onda transmitido.

A Tabela 10.1 é, em parte, um sumário dos minerais cujas cores resultam das transições do campo cristalino.

TABELA 10.1 Exemplos de minerais comuns cuja cor é decorrente da interação dos elementos de transição e das transições do campo cristalino*

Íon absorvente	Mineral	Fórmula	Cor
Cr^{+3}	Berilo (esmeralda)	$Be_3Al_2Si_6O_{18}$	Verde
	Coríndon (rubi)	Al_2O_3	Vermelho
Mn^{+3}	Turmalina (rubelita)	$Na(Li,Al)_3Al_6(BO)_3(Si_6O_{18})(OH)_4$	Róseo
Mn^{+2}	Granada spessartita	$Mn_3Al_2(SiO_4)_3$	Róseo
	Berilo (morganita)	$Be_3Al_2Si_6O_{18}$	Amarelo-laranja
Fe^{+3}	Granada andradita	$Ca_3Fe_2(SiO_4)_3$	Verde
	Crisoberilo	$BeAl_2O_4$	Amarelo
Fe^{+2}	Olivina (peridoto)	$(Mg,Fe)_2SiO_4$	Verde-amarelo
	Granada almandina	$Fe_3Al_2(SiO_4)_3$	Vermelho-escuro
Cu^{+2}	Turquesa	$CuAl_6(PO_4)_4(OH)_8 \cdot 4H_2O$	Azul-claro

* De Loeffler, B.M. e R.G. Burns. 1976, Shedding light on the color of gems and minerals. *American Scientist* 64: 636-647. Muitos dos minerais listados nesta tabela estão ilustrados nas Estampas IX a XII, Capítulo 20.

Transições do orbital molecular

As **transições do orbital molecular**, também conhecidas como transições de transferência de carga, ocorrem em minerais quando os elétrons de valência transferem-se para trás e para frente entre íons de sítios adjacentes. Isso requer que cada íon exista em *mais de um* estado de valência. Os elétrons contribuem com **orbitais moleculares compartilhados** e, por isso, são deslocados; isto é, os elétrons de valência de um átomo constituinte não estão mais em orbitais centrados nesse átomo. Em tais casos, a teoria do campo cristalino não se aplica, mas em vez disso, coloca-se a *teoria do orbital molecular* que descreve melhor o espectro observado.

Exemplos de transições do orbital molecular são encontrados em muitos minerais. Dentre eles, as transferência de carga metal-metal mais comuns são as do $Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3}$ e $Fe^{+2} \rightarrow Ti^{+4}$. Na transição de transferência de carga $Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3}$, um elétron é transferido do Fe^{+2} (no sítio *A*, tornando-o Fe^{+3}) para o Fe^{+3} (no sítio *B*, tornado-o Fe^{+2}), de modo que $Fe^{+2}_{(A)} + Fe^{+3}_{(B)} \rightleftharpoons Fe^{+3}_{(A)} + Fe^{+2}_{(B)}$. As energias desses processos de salto de elétrons geralmente correspondem a comprimentos de onda da luz visível e muitos minerais devem sua cor azul intensa a tais transições. Exemplos disso são o glaucofano (anfibólio azul), crocidolita, cianita (comumente azul) e safira (variedade gemológica azul do coríndon). A transição de transferência de carga $Fe^{+2} \rightarrow Ti^{+4}$ também é um grande fator na cor azul da safira (Al_2O_3), que comumente contém pequenas quantidades de ferro e titânio. A Figura 10.29 mostra o espectro de absorção óptica da safira azul, no qual os principais picos de absorção identificados são devidos a transferências de carga $Fe^{+2} \rightarrow Ti^{+4}$ e $Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3}$. A principal transmissão da luz é no âmbito do azul do espectro visível (veja Estampa IX, n^os^ 3 e 6). A Tabela 10.2 é, em parte, um sumário de alguns minerais cuja cor é resultado de transições de orbitais moleculares.

FIGURA 10.29 Espectro de absorção óptica de safira, gema azul do coríndon (veja Estampa IX, n^os^ 3 e 6, Capítulo 20), e as transições do orbital molecular responsáveis pelos picos de absorção ($Fe^{+2} \rightarrow Ti^{+4}$; $Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3}$; e $O^{-2} \rightarrow Fe^{+3}$ na extremidade da região ultravioleta). A única transmissão neste espectro é no âmbito do azul no espectro da luz visível. (De Loeffler, B.M., e R.G. Burns. 1976, Shedding light *on the color* IF *gems and minerals, American Scientist* 64: 636-47. Reimpresso com permissão do *American Scientist*; journal of Sigma Xi, The Scientific Research Society.)

Centros de cor

A cor também pode ser causada por defeitos estruturais. Isso pode ocorrer devido a um excesso de elétrons que, por estarem sem nenhuma ligação com qualquer átomo individual, ficaram aprisionados em algum defeito estrutural, causado por um íon ausente ou uma impureza intersticial. Um "buraco", ou seja, a ausência de um elétron, pode ocasionar o mesmo efeito. Esses tipos de defeitos geradores de cor são conhecidos como **centros de cor**, ou centros *F* (do palavra alemã *Farbe*, significando cor). O mecanismo de coloração na fluorita púrpura, CaF_2, é conhecido como sendo resultado dos defeitos de Frenkel (veja Fig. 10.8b) na estrutura da fluorita. Tais defeitos, na cadeia de íons de F^-, são o resultado da (1) radiação de alta energia (por exemplo, raios X) que deslocou o F^- da sua posição usual para outra posição na estrutura, (2) do crescimento da fluorita em um ambiente químico com um excesso de cálcio, ou (3) da remoção de algum F do cristal pela aplicação de um campo elétrico. Como a estrutura deve permanecer neutra, um elétron

TABELA 10.2 Exemplos de alguns minerais comuns cuja cor é resultado de transição de transferência de carga, descrita pela teoria do orbital molecular

Par iônico	Mineral	Fórmula	Cor
$Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3}$	Berilo (água-marinha)	$Be_3Al_2Si_6O_{18}$	Azul-amarelo
$Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3}$	Cordierita	$(Mg,Fe)_2Al_4Si_5O_{18} \cdot nH_2O$	Azul
$Fe^{+2} \rightarrow Ti^{+4}$*	Coríndon (safira)	Al_2O_3	Azul
$Fe^{+2} \rightarrow Ti^{+4}$	Cianita	Al_2SiO_5	Azul
$O^{-2} \rightarrow Cr^{+6}$	Crocoíta	$PbCrO_4$	Laranja
$O^{-2} \rightarrow Fe^{+3}$	Berilo (heliodoro)	$Be_3Al_2Si_6O_{18}$	Amarelo

*De Loeffler, B.M., e R.G. Burns. 1976. Sheding light on the color of gems and minerals. *American Mineralogist.* 64: 636-647.

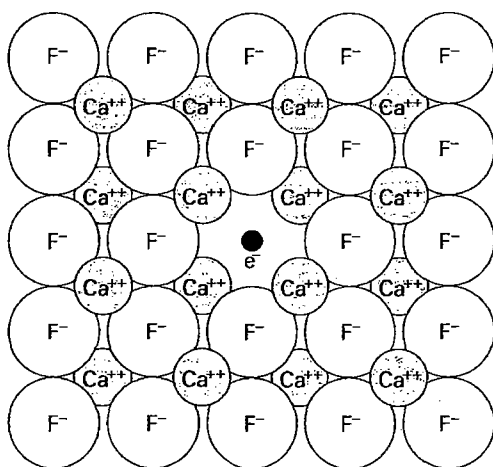



FIGURA 10.30 Ilustração esquemática da estrutura da fluorita, CaF_2, na qual um elétron preenche uma vacância criada por um íon de flúor que foi removido. Aqui, um centro de cor é o resultado de um elétron tomando o lugar do íon desalojado. (Margaret C. Gladback, Estate of Mary E. e Dan Todd.)

FIGURA 10.31 Ilustração esquemática da estrutura do quartzo. (a) A estrutura normal de SiO_2 puro. (b) A estrutura com alguma substituição iônica de Si^{+4} por Al^{+3}, conjunta com a substituição de H^+ na estrutura, de forma a manter a neutralidade elétrica. A radiação ejeta um elétron do par de um O^{-2} e deixa um centro de cor tipo "buraco" de quartzo enfumaçado. (Conforme Nassau, K. 1978. The origins of color in minerals, *American mineralogists* 63: 219-29.)

usualmente passa a ocupar a posição vazia para produzir um *"centro de cor do tipo eletrônico"*, como na Fig. 10.30. Tal elétron não está ligado ao lugar por um núcleo central, mas por um campo elétrico (campo cristalino) de todos os íons circundantes. Dentro desse campo, ele pode ocupar um estado fundamental e vários estados excitados similares àqueles dos elementos de transição já descritos. O movimento dos elétrons entre esses estados pode originar cor e fluorescência óptica. A estrutura cristalina original da fluorita, sem defeitos, pode ser restaurada por aquecimento, causando, assim, o desbotamento da cor.

A cor enfumaçada de alguns cristais de quartzo é atribuída à ocorrência de um *"centro de cor do tipo buraco"*. Em tal quartzo, um ou outro Si^{+4} é trocado por Al^{+3} e essa substituição é casada com alguns íons intersticiais de Na^+ ou H^+ de forma a manter a neutralidade elétrica. Quando esse tipo de quartzo é exposto a feixes intensos de raios X ou raios gama por alguns minutos, ou quando ele foi exposto a níveis baixos de radiação durante certo período geológico, os "centros de cor do tipo buraco" são originados. A radiação expele um elétron de um par de elétrons em um átomo de oxigênio adjacente ao íon de Al^{+3}, deixando assim um elétron avulso, desemparelhado no orbital (ilustrado esquematicamente na Fig. 10.31). O elétron ausente é denominado "buraco", e o elétron desemparelhado restante tem um conjunto de estados excitados muito parecido com aquele em que há um elétron em excesso, como descrito anteriormente. A Tabela 10.3 lista alguns exemplos de minerais em que a cor resulta de centros de cor.

Processos físicos como causadores de cor

Um agente adicional de coloração em minerais é o da **mistura mecânica** de impurezas. Essas impurezas originam diversas cores a certos minerais que de outra forma seriam incolores. O quartzo pode ter cor verde devido à presença de clorita dispersa; a calcita pode ter cor preta porque é colorida por óxido de manganês ou grafita. A hematita que ocorre com o pigmento é a impureza mais comum, e ela confere sua cor vermelha a muitos minerais incluindo feldspato, calcita, e uma variedade finamente granulada de quartzo vermelho (jaspe). O cobre fi-

TABELA 10.3 Exemplos de minerais nos quais a coloração é decorrente dos centros de cor*

Mineral	Cor
Ametista, fluorita	Púrpura
Quartzo enfumaçado	Marrom a preto
Diamante irradiado	Verde, amarelo, marrom, azul, róseo
Topázio natural e irradiado	Azul
Halita	Azul e amarelo

* De Nassau, K. 1978. The origins of color in minerals. *American Mineralogist*, 63: 219-229.

namente disseminado transforma o feldspato branco na "pedra da lua" com cor brilhante de cobre. Como essas variedades não são encontradas em todas as espécies de um mineral específico, a cor não pode ser usada como uma ferramenta diagnóstica.

Origem das propriedades magnéticas

Alguns minerais comportam-se como ímãs, enquanto a maioria não o faz. As propriedades magnéticas são o resultado de propriedades atômicas que são específicas a um alto número de elementos. No Capítulo 3, os três números quânticos necessários para especificar a posição de um elétron no espaço foram discutidos. O *número quântico de spin, s*, define o spin do elétron (veja Fig. 3.5), e é importante para o desenvolvimento de propriedades magnéticas. Como um elétron pode ter spin em apenas duas direções, ele tem somente dois valores, ½ e – ½. Um elétron girando comporta-se como um pequeno ímã e irá produzir um campo magnético enquanto se move ao redor de sua órbita (veja Fig. 3.5). Isso é análogo à produção de um campo magnético por uma corrente elétrica movendo-se através de uma bobina.

O spin de um elétron é o principal responsável pelas propriedades magnéticas de átomos e moléculas. O elétron que gira pode ser considerado como um pequeno ímã (ou um *dipolo magnético*) com um **momento magnético**, definido como um magneto de Bohr, $\mu_b = 9{,}27 \times 10^{-24} Am^2$, o qual é produzido por uma carga do elétron (em unidades de amperes, A) e a área ao redor da qual o elétron gira (em unidade de m^2). Como dois elétrons na mesma órbita devem ter spins opostos, sendo um deles com uma orientação do seu polo para cima "↑" e, o outro, para baixo "↓", isso produz um momento magnético residual igual a zero. Tais materiais são conhecidos como **diamagnéticos**, pois não experimentam qualquer atração por um ímã. Eles são levemente repelidos pelo campo magnético, o qual resulta do comportamento da nuvem de elétrons do átomo e não do spin do elétron. Nessas substâncias, há o mesmo número de elétrons para ambas as orientações dos spins (↑ ↓), o que cancela seus efeitos magnéticos. Muitos minerais comuns não têm resposta magnética alguma; eles são diamagnéticos. Eles são compostos por elementos com configuração eletrônica de gases inertes, ou com orbitais *d* completamente preenchidos (veja Tabela 3.5). Dentre os minerais diamagnéticos mais comuns, pode-se citar: calcita, $CaCO_3$; albita, $NaAlSi_3O_8$; quartzo, SiO_2; apatita, $Ca_5(PO_4)_3(F,Cl,OH)$.

Os elementos mais importantes que produzem magnetismo são aqueles com elétrons não compartilhados (não envolvidos em ligações) nos orbitais 3*d* da primeira série de transição, incluindo Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni e Cu (Z = 22 – 39; veja tabela periódica na contracapa deste livro ou Tabela 3.5). Alguns desses elementos, (Fe, Mn, Ti e Cr), são constituintes minerais muito comuns. Os momentos magnéticos desses elementos de transição são resultantes do spin de elétrons isolados e desemparelhados, e são proporcionais ao número de tais elétrons. A distribuição de elétrons nos 5 orbitais 3*d* é resumida na *lei de Hund: ao entrarem em um subnível com mais de um orbital os elétrons irão distribuir-se em todos os orbitais disponíveis cujo spin estiver na mesma direção.* Isso significa que indo do topo para a base na Tabela 10.4, os elétrons são inicialmente adicionados a cada orbital cujos spins estiverem na mesma direção e depois, são acomodados até que todos os orbitais estejam preenchidos. Esse acomodamento continua até que todos os elétrons estejam emparelhados, em todos os cinco orbitais 3*d* no Zn. A tabela mostra que Fe^{+3} e Mn^{+2}, cada um com cinco elétrons desemparelhados, estão entre os íons mais magnéticos.

TABELA 10.4 Elementos de transição ($Z = 21$ a $Z = 30$); e seus íons comuns, número de elétrons 3*d*, direções de spin e momento magnético (expresso em termos de magnetos de Bohr, μ_B)

Elementos	Íons	Direção do spin e número de elétrons 3d para os íons						Momento magnético
Sc	Ti^{+3}, V^{+4}	↑					1	$1\mu_B$
Ti	Ti^{+2}, V^{+3}	↑	↑				2	$2\mu_B$
V	V^{+2}, Cr^{+3}, Mn^{+4}	↑	↑	↑			3	$3\mu_B$
Cr	Cr^{+2}, Mn^{+3}	↑	↑	↑	↑		4	$4\mu_B$
Mn	Mn^{+2}, Fe^{+3}	↑	↑	↑	↑	↑	5	$5\mu_B$
Fe	Fe^{+2}, Co^{+3}	↑ ↓	↑	↑	↑	↑	6	$4\mu_B$
Co	Co^{+2}	↑ ↓	↑ ↓	↑	↑	↑	7	$3\mu_B$
Ni	Ni^{+2}	↑ ↓	↑ ↓	↑ ↓	↑	↑	8	$2\mu_B$
Cu	Cu^{+2}	↑ ↓	↑ ↓	↑ ↓	↑ ↓	↑	9	$1\mu_B$
Zn	Zn^{+2}, Cu^{+}	↑ ↓	↑ ↓	↑ ↓	↑ ↓	↑ ↓	10	0

Embora os íons individuais possam ser classificados como mais ou menos magnéticos (como na Tabela 10.4), permanece a questão do grau de interação de tais íons nas estruturas cristalinas. Se uma estrutura tem um *arranjo aleatório de dipolos magnéticos* (causado por cátions específicos com spins desemparelhados que constituem o arranjo tal como são listados na Tabela 10.4), ele pode ser considerado como **paramagnético**. Quando tal estrutura é colocada em um campo magnético, os minúsculos dipolos tendem a alinhar-se com o campo magnético externo. Os movimentos térmicos dentro da estrutura, entretanto, tendem a tornar aleatórios alguns dos alinhamentos dos dipolos. Como resultado, apenas uma pequena fração dos dipolos é passível de ser alinhada com o campo magnético externo em um instante particular. Dessa forma, um material paramagnético é puxado apenas levemente para um campo magnético externo (mostra baixa susceptibilidade magnética). Além disso, essa magnetização imposta não é permanente. Exemplos de dois minerais comuns que mostram comportamento paramagnético são a olivina, $(Mg, Fe)_2SiO_4$, e a augita, $(Ca,Na)(Mg,Fe,Al)(Si,Al)_2O_4$. Por causa de suas susceptibilidades magnéticas diferentes, os minerais podem ser separados entre si com um eletroímã (como discutido no Capítulo 2).

Outra propriedade relacionada ao paramagnetismo é denominada **ferromagnetismo**, que é observada no ferro metálico. Em um material paramagnético, os dipolos magnéticos são aleatoriamente orientados, mas em uma substância ferromagnética, eles tornam-se alinhados por causa da "troca de forças" que resulta da sobreposição dos orbitais dos átomos ou íons vizinhos mais próximos (para discussão das trocas de forças, veja O'Reilly, 1984). Em uma substância tal como o ferro metálico, existem *domínios* contendo um grande número de átomos paramagnéticos com seus momentos de dipolo bem alinhados. Geralmente, esses domínios são aleatoriamente orientados (Fig. 10.32a) de modo que seu efeito magnético residual é zero. Quando um material como esse é colocado em um campo magnético, os domínios tornam-se alinhados com o campo externo (Fig. 10.32b), e ele responderá com uma forte atração magnética. Essa interação é muito mais forte que aquela normalmente experimentada por materiais paramagnéticos. Quando o campo magnético externo é removido de uma substância paramagnética, os domínios magnéticos tornam-se aleatórios e nenhum magnetismo permanente persiste. Todavia, em um material ferromagnético, os domínios tendem a permanecer na orientação imposta pelo campo magnético externo mesmo na ausência desse campo. Por exemplo, uma unha pode ser magnetizada simplesmente passando um ímã sobre ela; esse processo alinha ("polariza") os domínios magnéticos na unha de forma razoavelmente permanente. Quando um material ferromagnético cujo magnetismo permanente foi induzido é aquecido, o paralelismo do campo magnético é completamente perdido na *temperatura de Curie*, acima da qual ele se comporta paramagneticamente. A temperatura de Curie para o ferro metálico é 770°C.

Outro tipo de magnetismo é conhecido como **ferrimagnetismo**, no qual os momentos do spin iônico são antiparalelos, ao invés de paralelos como no ferromagnetismo. Em materiais ferrimagnéticos, os momentos do spin antiparalelos são

FIGURA 10.32 Domínios magnéticos em um sólido ferromagnético. (a) Domínios aleatórios quando não magnetizados. (b) Alinhamento paralelo de domínios resultante de um campo magnético externo.

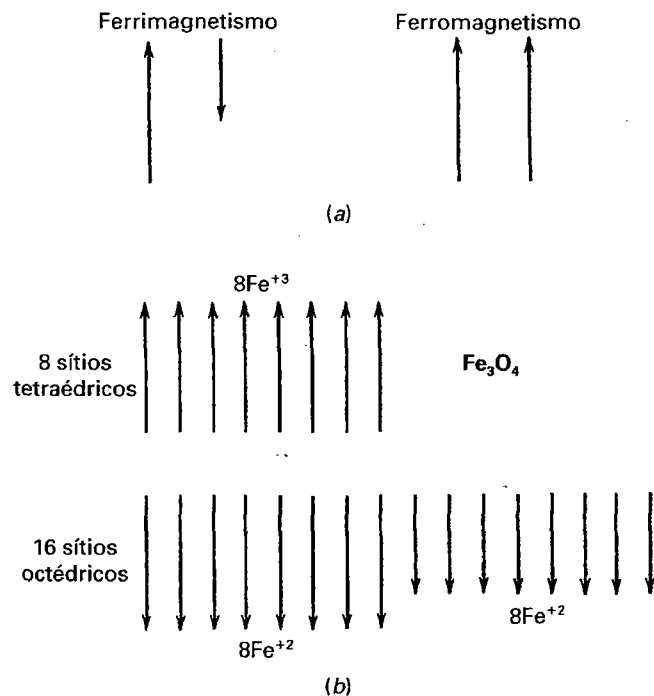



FIGURA 10.33 (a) Ilustração esquemática de alinhamentos do spin de dipolo em materiais ferrimagnético e ferromagnético. Em sólidos ferrimagnéticos, os spins iônicos são antiparalelos e suas magnitudes são desiguais. Em sólidos ferromagnéticos, todos spins são paralelos e alinhados na mesma direção. (b) Representações esquemáticas das direções do spin nos sítios tetraédricos e octaédricos de magnetita, Fe_3O_4. Um momento magnético líquido é devido ao não cancelamento dos momentos de dipolo dos íons de Fe^{+2}.

desiguais, e dessa forma existem domínios de magnetismo permanente (Fig. 10.33a). Exemplos de minerais ferrimagméticos são membros da série magnetita-ulvoespinélio, Fe_3O_4-$FeTiO_4$ (veja grupo do espinélio, página 399); membros da solução sólida hematita-ilmenita, Fe_2O_3-$FeTiO_3$; e pirrotita, $Fe_{1-x}S$.

A distribuição dos dipolos magnéticos em materiais ferrimagnéticos pode ser ilustrada com referência à magnetita, um membro da série do espinélio. A fórmula da magnetita, Fe_3O_4, pode ser reescrita como $Fe^{+3}[Fe^{+2}Fe^{+3}]O_4$ em termos de uma fórmula geral XY_2O_4 para o grupo do espinélio. A estrutura do espinélio é baseada em empacotamentos cúbicos mais fechados, com cátions em interstícios tetraédricos e octaédricos. Os cátions *X* ocupam 1/8 dos 64 (=8) sítios tetraédricos por cela unitária do espinélio e os cátions *Y* ocupam ½ dos 32 (=16) sítios ocatédricos (por cela unitária). Os íons Fe^{+3} são distribuídos em dois sítios do retículo, mas com direções do spin magnético opostas (Fig. 10.33b). Os íons Fe^{+2} (com momento magnético menor, Tabela 10.4) são responsáveis pelo spin residual desemparelhado e, assim, pelos domínios magnéticos permanentes na magnetita (Fig. 10.33b). Essa magnetização residual é menos intensa do que aquela em que todos os momentos magnéticos de todos os cátions são paralelos, como no ferro nativo magnetizado, que é ferromagnético. A temperatura de Curie da magnetita é 580°C, acima da qual o ordenamento magnético desaparece completamente.

O magnetimo permanente de minerais *ferrimagnéticos* em vários tipos de rochas permite o estudo do antigo campo geomagnético da Terra, conhecido como *paleomagnetismo*. O estudo da magnetização remanescente natural de rochas pode revelar um registro do campo magnético da Terra ao longo do tempo. Por exemplo, quando os cristais de magnetita de rochas ígneas passam pela temperatura de Curie ao cristalizarem, a direção do campo magnético da Terra é registrada na orientação dos domínios magnéticos. Essa feição pode ser usada para auxiliar na reconstrução do movimento das placas tectônicas. *Lodestone*, também conhecida como pedra-ímã, composta de magnetita de ocorrência natural, é uma substância ferrimagnética na qual todos os momentos magnéticos são fortemente alinhados ("polarizados"). O magnetismo natural da pedra-ímã é atribuído ao seu resfriamento a partir de uma fusão (como parte de uma rocha ígnea) que se encontrava sob a influência do campo magnético da Terra.

Mineraloides (minerais não cristalinos)

A definição de minerais considera aquilo que "... *tem um arranjo atômico altamente ordenando*". Existem, todavia, inúmeros sólidos naturais não cristalinos classificados como amorfos. A Figura 10.34a é uma ilustração esquemática, em uma escala atômica, do estado amorfo.

Materiais amorfos incluem minerais géis ou coloidais e vidros. Os minerais coloidais (mineraloides) são geralmente formados sob condições de baixa temperatura e baixa pressão e comumente originados durante processos intempéricos. Eles caracteristicamente ocorrem em massas mamelonadas, botrioides e estalactíticas. A capacidade dos materiais amorfos de absorver tipos diferentes de espécies iônicas contam para suas tipicamente amplas variações de composição química. Os minerais amorfos comuns são a limonita, $FeO{\cdot}OH{\cdot}nH_2O$, e o alofano, um aluminossilicato hidratado.

(*a*)

(*b*)

FIGURA 10.34 Ilustração esquemática do arranjo atômico de uma liga amorfa (a) e de uma liga cristalina (b).

A estrutura de um vidro rico em sílica, tal como o vidro vulcânico, é tida como sendo um *ordenamento de curta distância*, mas carece de *ordenamento de longa distância* (Fig. 10.34b). Os íons Si^{+4} e Al^{+3} em tal vidro ocorrem em coordenação tetraédrica, como o fazem em compostos cristalinos. Em vidros, todavia, o poliedro de coordenação tetraédrica não repete seu padrão além de poucas unidades de angstrom. Em outras palavras, o *ordenamento de longa distância* característico de uma estrutura periódica está ausente, embora o *ordenamento de curta distância* (como mostrado pela presença de coordenação tetraédrica) está presente.

Um exemplo bem conhecido de um material parcialmente amorfo é a opala. Sua composição química pode ser representada como $SiO_2{\cdot}nH_2O$ com uma extensão média de conteúdo de H_2O de 4 a 9% de peso. A opala foi originalmente considerada como não tendo qualquer estrutura interna; todavia, estudos cuidadosos do feixe eletrônico mostram que ela contém um arranjo ordenado de esferas de SiO_2 muito pequenas (veja Fig. 2.7).

Referências e leituras adicionais

Banerjee, S.K. 1991. Magnetic properties of Fe-Ti oxides. In *Oxide minerals: Petrologic and magnetic significance. Reviews in Mineralogy* 25. Mineralogical Society of America, Washington, D.C.

Buerger, M.J 1945. The genesis of twin crystals. *American Mineralogist* 30: 469-83.

Burns, R.G. 1993. *Mineralogical applications of crystal field theory*. 2nd ed. Cambridge University Press, London.

Dyar, M.D. 1997. Color in minerals. In *Teaching mineralogy*, J. Brady, D. Mok, D. Perkins, eds. Mineralogical Society of America, Washington D.C.

Fritsch, E. and G. Rossman. 1987. An update on color in gems. Part I. Introduction and colors caused by dispersed metal ions. *Gems and Gemology* 24:3-15.

Goodman, C.H.L. 1973. *Crystal growth. Theories and techniques*. Plenum Press, New York.

Keffer, F. 1967. The magnetic properties of materials. *Scientific American* 217: 222-38.

Loeffler, B.M. and R.G. Burns. 1976. Shedding light on the color of gems and minerals. *American Scientist* 64: 636-47.

Nassau, K. 1978. The origins of color in minerals. *American Mineralogist* 63: 219-29.

______. 1980. *Gems by man*. Chilton Book Co. Radnor, Pensylvania. (Especificamente, veja Capítulo 26, "The origin of color in gemstone.").

______. 1980. The causes of color. *Scientific American*. 243: 124-56.

______. 1983. *The physics and chemistry of color. Fifteen causes of color.* J. Wiley, New York.

______. 1987. The fifteen causes of color: The physics and chemistry of color. *Color Research and Application*, 12: 4-26.

O'Reilly, W. 1984. *Rock and mineral magnetism*. Blackie, London, Inglaterra, distribuído por Chapman and Hall, New York.

Rossman, G. 1981. Color in gems: The new technologies. *Gems and Gemology*, 17:60-71.

______. 1988. Optical Spetroscopy. In Spectroscopy methods in mineralogy and Geology. Reviews in Mineralogy, 18: 207-254. Mineralogical Society of America, Washington D.C.

Wood, D.L. and K. Nassau. 1968. The characterization of beryl and emerald by visible and infrared absorption spectroscopy. *American Mineralogist* 54: 777-801.

CAPÍTULO

Estabilidade Mineral e Diagramas de Fase 11

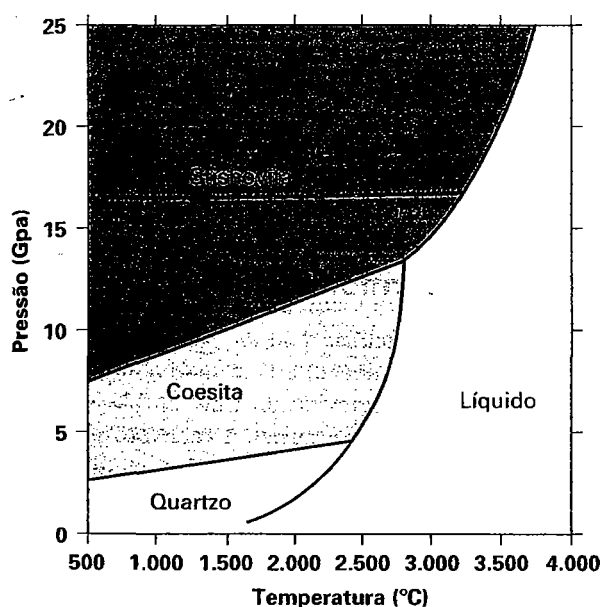



Diagrama de estabilidade temperatura – pressão para as várias formas de SiO_2. Ambas as escalas atingem valores altos, e este diagrama é considerado como um diagrama de fases de alta pressão. A coesita e a stishovita são polimorfos de alta pressão de SiO_2, sendo a stishovita de estrutura mais densa. Nesse mineral, o Si está em coordenação 6 (octaédrica) em vez de coordenação 4 (tetraédrica), como é o caso de todos os silicatos que ocorrem na crosta da Terra. A escala do eixo horizontal está em Gigapascal (Gpa), sendo 1 Gpa = 1.000 bars e 1 atmosfera = 1,01325 bars. Segundo Navrotsky, A. 1998. Thermodynamics of high-pressure phases. Ultrahigh pressure mineralogy, R.J. Hemley, ed., Mineralogical Society of America, Reviews in Mineralogy 37, 319-341).

Os minerais são formados em diversas combinações de condições impostas externamente, incluindo temperatura, pressão e composição do material a partir do qual se formam. Mesmo em um ambiente que tenha um número limitado de componentes químicos, esses podem combinar-se para produzir múltiplos minerais. De que forma é possível determinar qual mineral se forma e permanece estável em um determinado cenário de condições externas? Estes fatores requerem uma apresentação dos conceitos de energia, equilíbrio e estabilidade, bem como dos métodos e diagramas que descrevem estas relações.

Este capítulo apresenta as *reações minerais*, abordando sua utilização na determinação quantitativa de temperatura e pressão, conforme mostram os *diagramas de estabilidade* (ou *fase*). Isso necessariamente requer uma breve revisão de termodinâmica, um assunto que, além de ter muita importância, é bastante vasto. A termodinâmica constitui a base para a determinação da estabilidade de um sistema como também para a formulação dos parâmetros necessários à representação gráfica dessas relações de estabilidade. Tais diagramas são extensamente utilizados no campo da ciência dos minerais.

Estabilidade, energia de ativação, equilíbrio

O conceito de **estabilidade** em um sistema químico está relacionado com a **energia** do sistema (ver adiante neste capítulo a discussão sobre energia livre de Gibbs). O estado de baixa energia é o estado mais estável, comparativamente aos demais estados de um mesmo sistema. O conceito de estabilidade pode ser apreendido intuitivamente ao considerarmos a mecânica de blocos em diferentes posições em uma superfície (Fig. 11.1a). O bloco na Fig. 11.1a é pouco estável, pois está apoiado na aresta chanfrada da base. Essa posição é a menos estável entre as três posições do bloco, já que um leve toque no bloco na posição (a) irá mudá-lo para a posição (b) ou (c). Diz-se que a condição em (a) é **metaestável** em relação às dos outros dois blocos (b e c). O bloco não cairá simplesmente para outra posição a não ser que receba um pouco de energia (um leve toque). Um parâmetro fundamental da estabilidade do bloco é a localização do seu centro de gravidade (*g*); no bloco (a) a posição de *g* é a mais elevada em relação à superfície de repouso. O bloco em (b) está em uma condição mais estável, pois um deslocamento razoavelmente grande (um toque) é necessário para modificar sua posição até aquela do bloco em (c). Tal posição é também metaestável em relação à posição (c). Se uma perturbação muito leve for aplicada ao bloco (b), ele permanecerá na mesma orientação. Aqui, o centro de gravidade (*g*) do bloco (b) é mais baixo do que em (a), porém, consideravelmente mais alto do que

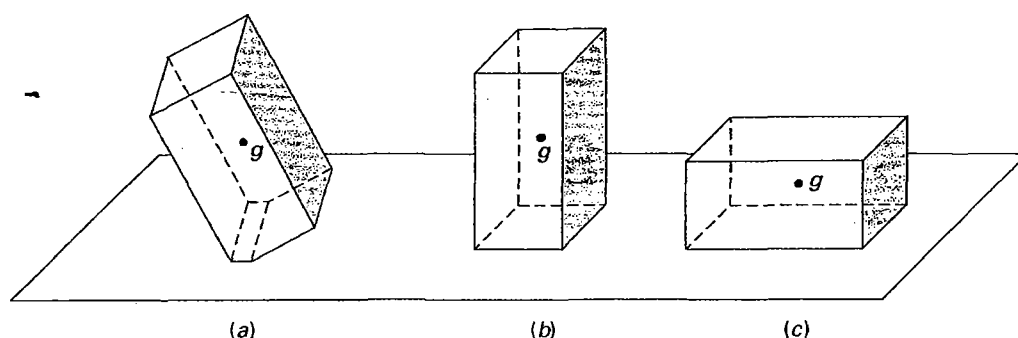



FIGURA 11.1 Ilustração dos vários graus de estabilidade de um mesmo bloco em diferentes orientações. (a) é menos estável que (b) ou (c), ou metaestável em relação a (b) e (c). A posição mais estável é (c), que tem o centro de gravidade (g) mais baixo.

a posição que ocupa em (c). Em (c) a orientação do bloco é dita **estável**, pois mesmo depois de uma forte perturbação (ou deslocamento), ele retornará à orientação em que está. O centro de gravidade (*g*) está agora na posição mais baixa em comparação às anteriores. Consequentemente, esta é a mais baixa configuração de energia (gravitacional) dos blocos e (c) é o mais *estável* dos três blocos.

Os deslocamentos físicos (ou perturbações) aplicados nos vários blocos podem ser expressos em termos de energia. A quantidade de energia necessária para mudar a posição dos blocos (a) ou (b) para aquela do bloco (c) é a **energia de ativação**. Em um sistema químico, a *energia de ativação* é a energia necessária para fazer uma reação química ocorrer. Para que qualquer processo ocorra espontaneamente é preciso que o sistema passe de uma configuração de energia mais alta para uma configuração de energia mais baixa. Quando se aplica o conceito de estabilidade a minerais, geralmente são avaliadas as diferenças em estabilidade (isto é, diferenças nos valores de energia) e não em valores absolutos de energia.

O conceito de *estabilidade* também está relacionado ao tempo. Se não houver mudanças no decorrer do tempo, diz-se que o sistema está em *estado estacionário** os materiais são ditos estarem em **equilíbrio**. Em estudos experimentais, o experimentalista poderá concluir que as fases que estiver investigando estão em equilíbrio quando entre elas não ocorrer reação, durante determinado intervalo de tempo. Esse pode variar de algumas horas a vários meses, ou até anos, a depender da rapidez ou lentidão das reações em estudo e da paciência do investigador. Entretanto, em rochas nas quais os minerais constituintes coexistem desde a sua formação, que pode ter ocorrido há vários milhões de anos, nem sempre é possível concluir de forma inequívoca se os minerais constituintes estão em equilíbrio entre si ou não. Os minerais podem ser *metaestáveis*, mas a energia adicionada ao sistema pode ter sido insuficiente para que eles ultrapassassem a barreira de energia de ativação, atingindo um estado de energia mais estável.

* N. de R.T.: Em inglês, *steady state*.

Introdução à termodinâmica

A determinação da estabilidade, ou energia, de um mineral (ou de uma assembleia mineral) é bem mais complicada do que a medida da energia gravitacional de um bloco sujeito a diferentes configurações mecânicas. A **termodinâmica** é o método científico que permite a avaliação quantitativa da estabilidade e do equilíbrio entre fases. A seguir será feita uma introdução superficial à termodinâmica, suficiente apenas para entender os diagramas termodinâmicos apresentados adiante.

Uma observação fundamental e universal é que *todas as organizações da matéria levam a um estado* (ou arranjo) *de mínima energia*. Minerais e rochas tendem a alcançar o estado de energia mais baixo, que é o estado mais estável dos seus constituintes.

A *primeira lei da termodinâmica* estabelece que "a energia interna (E) de um sistema isolado é constante". Um sistema é definido como qualquer parte do universo que está sendo considerado (por exemplo, pode ser uma amostra de mão de um tipo de rocha específico, uma assembleia mineral específica ou uma mistura química a ser utilizada em um estudo experimental). Em um **sistema fechado**, não há adição ou subtração de material, de forma que a massa permanece constante, mas pode haver perda ou ganho de energia. A variação de *energia interna* (o diferencial de E, dE) do sistema é a diferença entre o calor (uma forma de energia, definida como Q) adicionado ao sistema (expressa como dQ) e ao trabalho (outra forma de energia, definida como W) realizado pelo sistema (expresso como dW). A primeira lei pode ser expressa como:

$$dE = dQ - dW$$

Como trabalho (W) = força × distância, e como força = pressão (P) × área superficial, $W = P \times$ área superficial × distância, ou $W =$ pressão (P) × volume (V).

Em pressão constante, com ausência de outros tipos de trabalho (por exemplo, elétrico, etc.), isso resulta $dW = PdV$. Ao efetuar as substituições na equação precedente, é produzida a mais conhecida lei da termodinâmica:

$$dE = dQ - PdV.$$

O efeito desta equação, em termos de calor e de pressão, em um mineral, pode ser avaliado qualitativamente. Quando se fornece energia calorífica a um mineral, o aumento da energia interna deste é proporcional ao calor adicionado, embora seja menor, pois parte da energia que foi adicionada é transformada em trabalho, pela expansão térmica do mineral.

A *segunda lei da termodinâmica* relaciona uma mudança na energia térmica de um sistema (a pressão, P, e temperatura, T, constantes) a uma mudança no grau de ordem (ou desordem) neste sistema. A *entropia* (S) é uma quantidade que descreve o grau de desordem ou aleatoriedade de um sistema. O estado de máxima ordem em um material cristalino é aquele presente na temperatura mínima. À medida que a temperatura aumenta, a desordem dos átomos na estrutura torna-se preponderante. Relacionando isso com entropia, ***uma estrutura rigorosamente ordenada tem entropia menor do que uma estrutura desordenada.*** Por exemplo, quando é fornecido calor ao gelo, parte do calor (energia) converterá gelo em água. A água, por estar no estado líquido, é muito menos ordenada do que o gelo e tem maior entropia. Como consequência, a segunda lei,

$$\frac{dQ}{T} = dS$$

onde dQ é a absorção de certa quantidade de calor. Como a entropia é relacionada à quantidade de desordem (ou aleatoriedade) em um sistema, haverá aumentos em entropia nas seguintes reações: sólido → gás; sólido → líquido e líquido → vapor.

A *terceira lei da termodinâmica* estabelece que "no zero absoluto (0 kelvin, equivalente a −273,15°C), uma substância cristalina se aproxima da ordem perfeita e a entropia de tal cristal perfeito é zero". Isso conduz a outra importante função termodinâmica, a **energia livre de Gibbs, *G***, expressa como:

$$G = E + PV - TS$$

onde E = energia interna, P = pressão, V = volume, T = temperatura e S = entropia. A energia livre de Gibbs expressa o excesso da energia interna; é a energia em excesso, necessária para impelir uma reação química. As unidades de energia são o joule ou a caloria (sendo 1 caloria = 4,184 joules). Quando a equação da energia livre de Gibbs é diferenciada e combinada com as equações da primeira e segunda leis, resulta a seguinte equação:

$$dG = VdP - SdT$$

Essa formulação da energia livre de Gibbs expressa a estabilidade de uma reação química. Utilizando a equação acima, a mudança na energia livre de uma reação química (dG_{rx}) pode ser formulada com base nas energias livres totais do produto (dGp) e dos minerais reagentes (dG_r):

$$\Delta G_{rx} = \Delta G_p - \Delta G_r$$

Se $\Delta G_{rx} < 0$ para uma determinada temperatura e pressão, a *assembleia produzida é mais estável e a reação produzida* pode ocorrer espontaneamente. Se $\Delta G_{rx} > 0$, o sentido da reação é invertido, sendo os reagentes mais estáveis.

Em um sistema em equilíbrio, a P e T constantes, a energia livre de Gibbs (G) é mínima. Em equilíbrio, as energias livres de Gibbs dos reagentes (r) e do produto (p) são iguais, isto é, $Gr = Gp$ ou $Gp - Gr = 0$ e $dG = 0$.

A equação da energia livre de Gibbs acima pode ser diferenciada em relação a T, com P constante, ou em relação a P, com T constante. Isso resulta em duas importantes relações que expressam a mudança na energia livre (dG), em relação à pressão e temperatura. São elas:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \qquad \text{onde } V = \text{volume}$$

e

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \qquad \text{onde } S = \text{entropia}$$

A primeira destas expressões nos indica que a formação de fases densas (isto é, àquelas com pequenos volumes) é favorecida em altas pressões e a segunda mostra que estados de alta entropia (com maior desordem atômica) são favorecidos em altas temperaturas.

Os aspectos básicos da equação de energia livre de Gibbs podem ser representados graficamente, como na Fig. 11.2. As equações fornecidas previamente estabelecem que dG, uma mudança na energia livre de Gibbs, é uma função somente de P (expressa como dP) e de T (expressa como dT). Como as três variáveis, G, P e T, são inter-relacionadas, a função G pode ser representada graficamente segundo duas variáveis, P e T. Isso é mostrado na Fig. 11.2a através de dois minerais (ou fases), assinaladas como A e B. Cada fase tem uma distinta superfície G. Onde as duas superfícies G se cruzam, os dois minerais (ou fases) estão em equilíbrio, pois a condição $G_A = G_B$ ou $dG = 0$ é satisfeita. Duas seções transversais através da ilustração tridimensional em a, mostram de que forma a estabilidade de minerais ou de fases é uma função de T ou P. A Figura 11.2b mostra uma interseção da entropia de B com a de A (como função de G e T, em P constante). Como este diagrama é a P constante, é também conhecido como uma seção *isobárica*. A Figura 11.2c mostra uma intersecção entre os volumes de B e A (como uma função de G e P, em T constante). Como este diagrama é em temperatura constante, é também conhecido como uma seção *isotérmica*. Os campos de

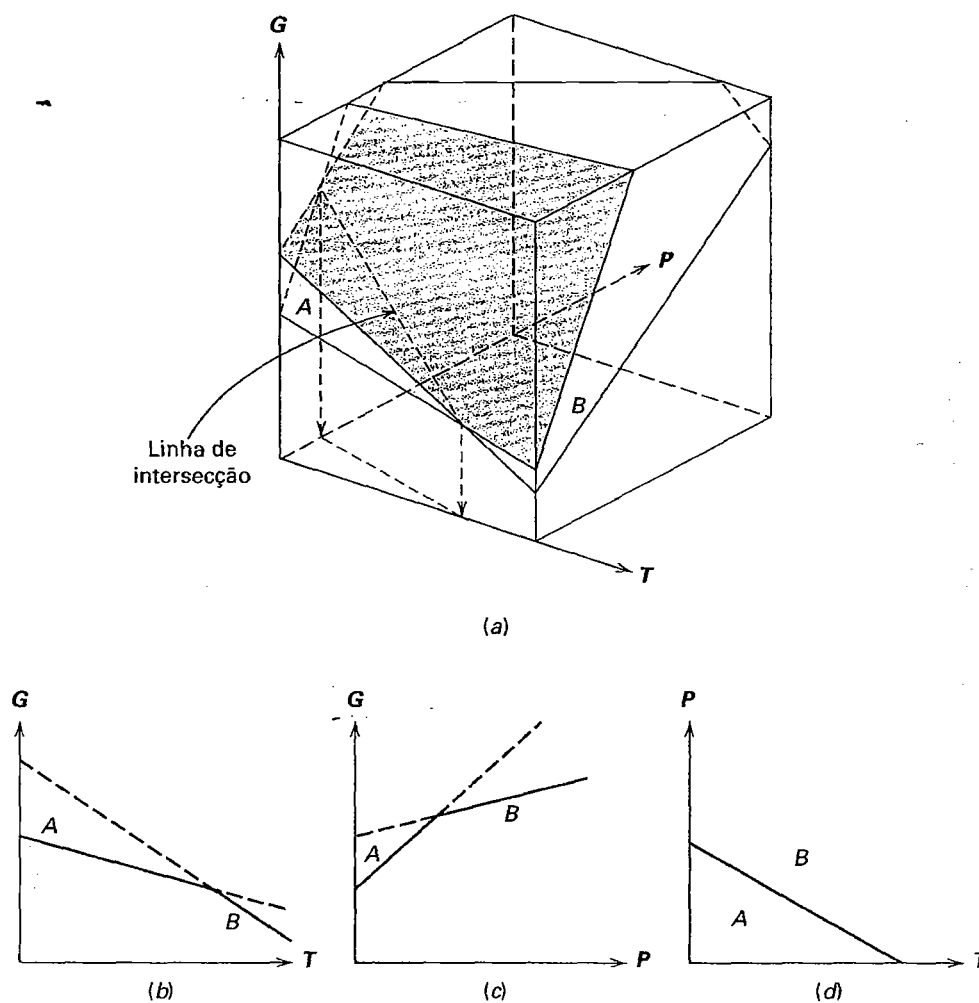



FIGURA 11.2 Representação tridimensional do espaço *G-P-T*, com superfícies de energia livre para dois minerais, *A* e *B*. Onde as duas superfícies se cruzam (ao longo da linha de intersecção), as energias livres dos dois minerais são iguais. São apresentadas duas seções através deste espaço: (b) uma seção *G-T* e (c) uma seção *G-P*; (d) é representada a projeção da linha de intersecção de (a) no plano *P-T*.

estabilidade são mais comumente representados em diagramas *P-T*, como na Fig. 11.2d. O diagrama *P-T* padrão é obtido a partir da Fig. 11.2a por projeção da curva de equilíbrio (linha de intersecção), ao longo da qual as fases *A* e *B* coexistem, no plano basal *P-T*.

A Figura 11.3, que representa o sistema H_2O, ilustra os campos *P-T* nas quais cada estado indicado (por exemplo, gelo, líquido ou vapor) tem uma energia livre que é diferente daquelas de qualquer um dos outros possíveis estados. Ao longo das curvas (limites de fases), os estados contíguos têm energias livres iguais e estão em equilíbrio.

Uma relação adicional, a **equação de Clapeyron**, permite a determinação da trajetória *P-T* de estados de equilíbrio em um diagrama *P-T*, em função de mudanças de entropia e volume. Quando gelo e água estão em equilíbrio ao longo de uma curva específica, como na Fig. 11.3, as mudanças na energia livre de Gibbs ao longo da curva de equilíbrio devem ser iguais. Isso nos permite igualar duas expressões de energia livre de Gibbs (isto é, uma para o reagente, gelo, e uma para o produto, água). Assim, uma equação deve ser igualada à outra, como se segue:

Para o reagente (*r*):

$$dG_r = V_r dP - S_r dT$$

e para o produto (*p*):

$$dG_p = V_p dP - S_p dT$$

Em equilíbrio:

$$V_r dP - S_r dT = V_p dP - S_p dT$$

Reorganizando, resulta:

$$(V_p - V_r)dP = (S_p - S_r)dT$$

que tem como resultado:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V},$$

que é a *equação de Clapeyron*. Nesta equação, ΔS é a entropia total dos produtos menos a entropia total dos reagentes, e, similarmente, ΔV é o volume total de produtos menos o volume total de reagentes. Quando expressa em um diagrama

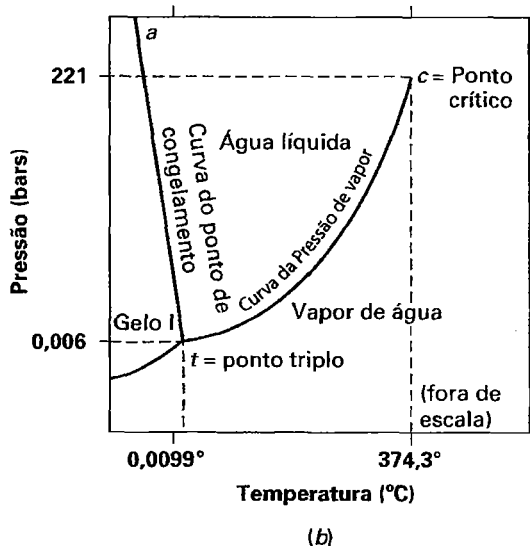
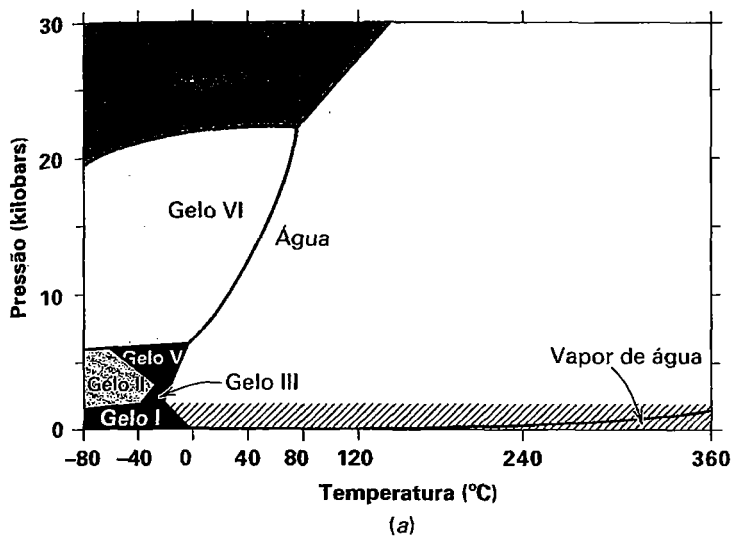



FIGURA 11.3 (a) Diagrama *P-T* para H_2O. Seis tipos estruturais diferentes (polimorfos) de gelo são indicados por I, II, III, V, VI e VII (segundo Bridgeman, P. W., 1937, Journal of Chemical Physics 5: 965, e *Phase Diagrams for Ceramists*©American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 1964). Para maior clareza, a curva água/vapor d'água foi levemente deslocada na direção às altas pressões. A região hachurada na figura (a) foi ampliada, porém sem manter a escala, em (b).

P–T, a declividade de dP/dT é uma função tanto das mudanças na entropia como no volume do sistema. Essas variáveis podem ser expressas em uma grande variedade de diagramas para mostrar a fase mineral ou assembleia de minerais estável, como também para predizer a direção da reação, em função de condições externas.

Diagramas de fases

O comportamento de sólidos, líquidos e gases sob condições externas variáveis como a temperatura e a pressão é expresso comumente em um **diagrama de fases** (ou *diagrama de estabilidade*). Uma **fase** é uma substância homogênea que apresenta uma série bem definida de propriedades físicas e químicas. Como tal, o termo *fase* pode ser utilizado alternativamente ao termo *mineral*, mas somente se o mineral tiver uma composição única e não for zonado. Por exemplo, o quartzo de baixa temperatura, SiO_2, é uma fase de baixa temperatura no sistema Si-O_2 (ou SiO_2); a cianita, Al_2SiO_5, é uma fase de alta pressão no sistema químico Al_2O_3-SiO_2 (ou Al_2SiO_5). Uma fase pode estar no estado sólido, líquido ou gasoso, como no caso de H_2O, que pode formar gelo, água e vapor.

Um diagrama de fases específico para o sistema H_2O, mostrado na Fig. 11.3, é um **diagrama de estabilidade pressão-temperatura** (*diagrama P-T*). Ele indica o estado (isto é, sólido, líquido ou gás) em uma configuração específica de condições de *P-T*. Os campos de estabilidade de uma fase específica são delimitados pelas várias curvas neste diagrama. Ao longo das curvas, duas fases podem *coexistir estavelmente, em equilíbrio*, pois suas energias livres de Gibbs são iguais. Por

exemplo, gelo e água coexistem ao longo das várias interfaces P-T (curvas de ponto de congelamento) no lado esquerdo do diagrama. Na superfície da Terra, essas condições existem na base das geleiras e também sob a estampa dos patins de gelo. Um patim desliza sobre o gelo à medida que a pressão funde o gelo para produzir um líquido. No ponto onde as três curvas se encontram, as três fases, gelo, água e vapor, podem coexistir; isso é conhecido como o **ponto tríplice, *t*.** Ao longo da curva *t-c* (Fig. 11.3b), a água e o vapor podem coexistir, porém, com o aumento de P e T a fase água torna-se menos densa (expande-se devido ao aumento da temperatura) e a fase vapor torna-se mais comprimida (devido ao aumento da P). No ponto ***c*** (**ponto crítico**) as propriedades das duas fases tornam-se idênticas, sendo uma indistinta da outra. Isso leva a uma região de fluido aquoso *supercrítico* (localizada à direita e acima de *c*, no espaço P-T). Nessa região, as propriedades do fluido variam continuamente. Os fluidos emanados de fumarolas negras no assoalho submarino das cadeias mesoceânicas estão tipicamente em condições de P-T próximas do ponto crítico final do sistema H_2O.

Os diagramas de fases ou de estabilidade mineral são úteis para fornecer uma imagem visual de qual mineral ou grupo de minerais é estável com respeito a algum outro mineral ou assembleia de minerais, em um conjunto específico de condições externas (p. ex., condições específicas de P e T). Por exemplo, na Fig. 11.3a, diferentes estruturas de gelo (nomeadas como I, II, etc.) são estáveis em diferentes regiões do diagrama (isto é, em diferentes condições de P e T). Cada campo numerado de gelo define o espaço P-T no qual uma estrutura específica de gelo é estável. O gelo VI ocupa uma região P-T, na qual é estável, muito mais ampla do que, por exemplo, a região do gelo III. É também evidente que o gelo VII é estável nas pressões mais altas e em uma grande diversidade de temperaturas baixas, enquanto o gelo I é estável somente em uma variedade de condições de P e T relativamente baixas (essencialmente atmosféricas). Pode-se concluir que o gelo VII é instável no campo de P-T do gelo I, sendo o inverso também verdadeiro.

Os diagramas de fases para H_2O, apresentados na Fig. 11.3, foram desenvolvidos a partir dos resultados de um grande número de experimentos de pressão – temperatura no sistema H_2O, através de caracterização muito cuidadosa dos produtos de reação resultantes. Além disso, tais diagramas podem ser calculados com base nos parâmetros termodinâmicos conhecidos, descritos anteriormente.

Componentes

As fases em um sistema químico são descritas por meio de espécies químicas independentes conhecidas como **componentes**; geralmente, um número mínimo de variáveis químicas é escolhido. Os componentes podem ser minerais reais ou composições teóricas. Seja qual for a escolha, *componentes são as entidades químicas necessárias para definir as composições de todas as fases de um sistema.* Por exemplo, no caso do gelo, o componente H_2O pode ser escolhido, em vez de definir o sistema químico em termos de dois componentes, H e O. No sistema Al_2SiO_5 (andaluzita-sillimanita-cianita), Al_2SiO_5 é escolhido como componente, embora pudessem ser escolhidos para definir o sistema químico, como componentes, três elementos (Al, Si, O) ou dois óxidos (Al_2O_3 e SiO_2). Para ilustrar os campos de estabilidade dos piroxênios no sistema CaO-MgO-FeO-SiO_2, três compostos componentes ($CaSiO_3$-$MgSiO_3$- $FeSiO_3$) normalmente são escolhidos para definir o sistema químico (Fig. 11.11).

Exemplos de diagramas de estabilidade mineral (diagramas de fases)

Vários diagramas de estabilidade mineral representativos aqui expostos descrevem condições que referem-se a condições do *estado sólido.* Os diagramas utilizados em petrologia ígnea envolvem uma fusão de alta temperatura, ao passo que outros, utilizados em processos sedimentares (tais como sedimentação química marinha) envolvem a representação de uma fase fluida.

Diagramas de um componente

Alguns sistemas químicos, tais como os quatro diagramas de estabilidade de minerais da Fig. 11.4, podem ser descritos por um único componente químico. Estes diagramas ilustram os campos de estabilidade de diferentes configurações estruturais de minerais, em um sistema químico específico, em função de P e T. Os campos de estabilidade do diamante, grafita, carbono III e fusão são representados para um sistema de um componente, o do carbono (C). O diamante e a grafita são os dois tipos estruturais comuns de carbono (conhecidos como polimorfos, ver "Reações Polimórficas" no Capítulo 12). O diamante tem um campo de estabilidade na região de alta pressão do diagrama e a estabilidade do diamante também se estende até alta temperatura, sob determinadas pressões (até cerca de 4000°C e 150 kilobars, kb). O diamante não é, entretanto, a forma estável na superfície da Terra. A grafita é estável em um amplo intervalo de temperatura, porém somente em pressões baixas como as da superfície terrestre. A estrutura do diamante tem um empacotamento muito mais fechado do que a estrutura da grafita e seu volume molecular é cerca de 36% menor do que o daquele mineral. Dessa forma, espera-se que o diamante seja a fase de alta pressão, como mostra o diagrama de estabilidade. A reação que transforma diamante em grafita requer a ruptura das ligações químicas e que a estrutura seja reorganizada para a transformação em grafita. Isso requer grandes quantidades de energia (energia de ativação) e por causa disso, o diamante persiste nas condições da superfície da Terra. Aqui, o diamante é a forma metaestável de C, mas pode ser considerado "eterno", mesmo que o diagrama mostre ser a grafita a forma estável nas condições atmosféricas. A velocidade de conversão de diamante para grafita, nas condições atmosféricas, é infinitamente baixa e não pode ser detectada.

Os três diferentes arranjos estruturais de Al_2SiO_5 são andaluzita, sillimanita e cianita (Fig. 11.4b). Este diagrama

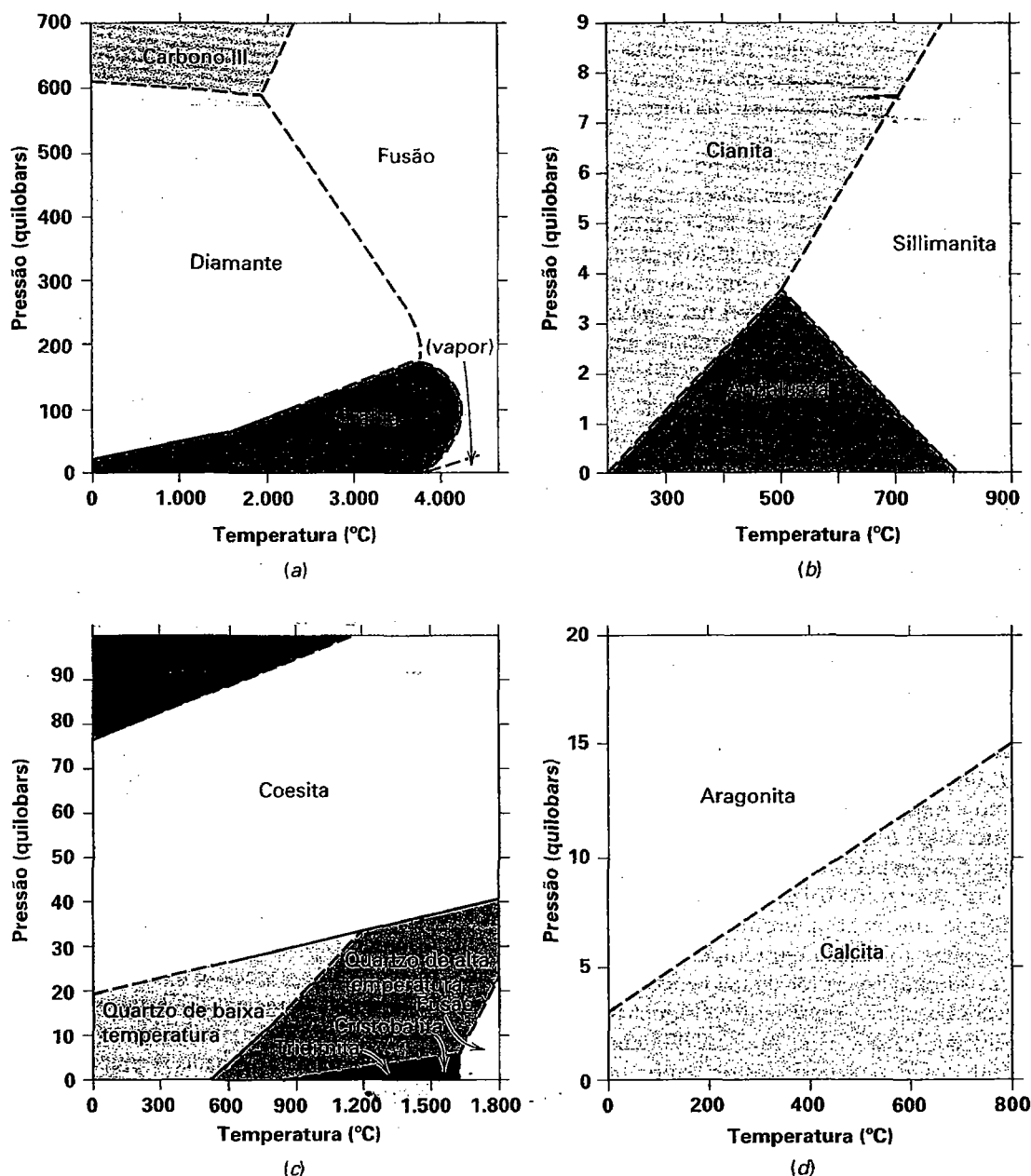
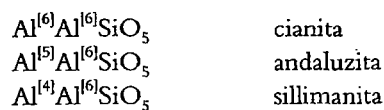



FIGURA 11.4 Exemplos de diagramas de estabilidade mineral (diagramas *P-T*) para sistemas a um componente determinados experimentalmente. Quando as curvas ou linhas são cheias, suas locações foram determinadas com certeza; quando forem tracejadas, sua localização é menos bem conhecida. (a) Sistema C, baseado em dados experimentais, a partir de várias fontes. (b) Sistema Al_2SiO_5, baseado em dados experimentais de Holdaway (1971). (c) Sistema SiO_2, a partir de várias fontes. (d) Sistema $CaCO_3$. 1 Kb= 1.000 bars; 1 bar = 0,987 atmosfera (atm).

é considerado como um diagrama a um componente, pois Al_2SiO_5 é o composto que representa a composição de todos os três minerais. Como a cianita ocupa a região de alta pressão do diagrama *P-T*, pode-se concluir que a cianita é a forma (polimorfo) mais densa de Al_2SiO_5. Conclui-se também que a cianita tem o empacotamento mais fechado, como demonstram os estudos estruturais e de densidade dos três polimorfos de Al_2SiO_5. As três estruturas podem ser representadas como segue:

$Al^{[6]}Al^{[6]}SiO_5$	cianita
$Al^{[5]}Al^{[6]}SiO_5$	andaluzita
$Al^{[4]}Al^{[6]}SiO_5$	sillimanita

Os colchetes com sobrescritos denotam o poliedro de coordenação do Al ($Al^{[6]}$ = octaédrico; $Al^{[5]}$ = coordenação 5 irregular; $Al^{[4]}$ = tetraédrica). Em todos esses minerais, metade do total de Al está em coordenação octaédrica; outra metade do Al ocorre em coordenação variável de 4 até 6. A cianita,

que tem o empacotamento mais fechado dos três (N.C. mais alto), é estável nas pressões mais altas. A sillimanita, com Al em coordenação quatro, representa a porção com mais alta temperatura do sistema, onde a expansão térmica diminui a densidade do empacotamento atômico.

A cianita, a sillimanita ou a andaluzita podem ser encontradas na superfície da Terra em rochas metamórficas de todas as idades, inclusive naquelas datadas do Pré-Cambriano inferior. Esse fato significa que a energia de ativação necessária para transformar uma fase de alta temperatura ou de alta pressão na fase de *P-T* mais baixa, estável nas condições atmosféricas, é substancial e não ocorreu. Entretanto, em muitas outras rochas metamórficas que contêm minerais de Al_2SiO_5, foram observadas as seguintes reações:

um núcleo de cianita com bordo de sillimanita
um núcleo de sillimanita com bordo de cianita
um núcleo de sillimanita com bordo de andaluzita
um núcleo de andaluzita com bordo de cianita

O mineral no núcleo é original, sendo circundado pelo crescimento de um mineral mais tardio, que forma o bordo, representando uma nova condição de equilíbrio. Como os campos de estabilidade desses pares de minerais ocupam diferentes regiões em um diagrama de estabilidade *P-T*, os sobrecrescimentos em um par específico sugerem uma possível trajetória de *P-T* sofrida pela rocha na qual os minerais se encontram. Todas as demais texturas listadas acima delineiam várias trajetórias de *P-T*, interpretadas em termos de vários processos geológicos, como é mostrado na Fig. 11.5.

O composto SiO_2 é quimicamente simples, mas seu comportamento com respeito a *P* e *T* é bastante complexo (Fig. 11.4c). O quartzo de baixa temperatura é a forma de SiO_2 encontrada em rochas plutônicas, metamórficas e sedimentares, e reflete formação em temperaturas relativamente baixas. A tridimita e a cristobalita são encontradas em assembleias vulcânicas de alta temperatura, em rochas de várias idades. Isso significa que estes minerais podem existir metaestavelmente por longos períodos de tempo geológico. Em outras ocorrências de rochas vulcânicas, a cristobalita e a tridimita originais foram convertidas a quartzo de baixa temperatura, mas podem preservar a forma cristalina da cristobalita ou tridimita originais (estas ocorrências representam pseudomorfos de quartzo de baixa temperatura sobre polimorfos de SiO_2 de alta temperatura, ver o Capítulo 12, sobre Pseudomorfismo, página 310). As formas de SiO_2 de alta pressão, coesita e stishovita, têm sido encontradas em crateras de impacto de meteoritos. A coesita também ocorre como inclusões em diamantes e granadas de rochas de pressão muito alta (por exemplo, em Parigi, no norte da Itália, Chopin 1984; a referência completa é fornecida ao fim deste capítulo). A coesita foi encontrada em rochas que se originaram em uma profundidade próxima a 170-200 km no manto, a pressões de 60 a 70 kb aproximadamente (nas Figs. 11.4a e c, uma região onde tanto o diamante quanto a coesita são estáveis). A coexistência de coesita e diamante também foi relatada no metamorfismo de rochas crustais de pressão muito alta no leste da China (Shutong et al., 1992; referência completa ao fim deste capítulo).

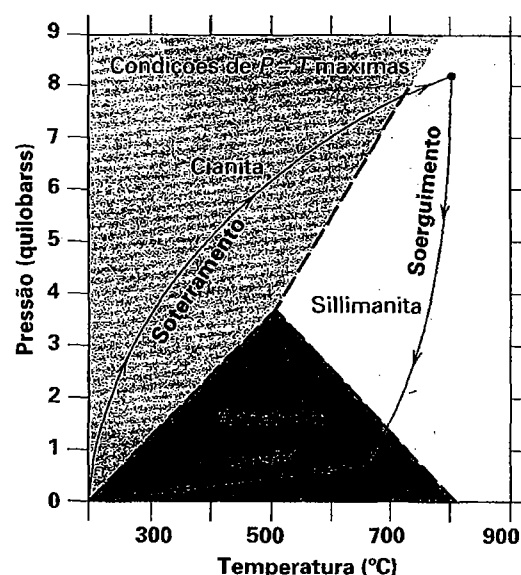



FIGURA 11.5 Diagrama de estabilidade de Al_2SiO_5 com setas superpostas mostrando as trajetórias para vários processos geológicos. Materiais na superfície da Terra podem ter sido originalmente soterrados até condições máximas de ~8kb e 800°C. Posteriormente, essas rochas metamórficas podem ter sido soerguidas e erodidas, fazendo o material subductado retornar à superfície da Terra. Além da avaliação das reações texturais entre os minerais de Al_2SiO_5, é necessário que o geólogo avalie as condições de *P-T* de outros minerais das mesmas rochas, bem como a tectônica da região.

De longe, o carbonato mais comum nas rochas sedimentares, metamórficas e ígneas é a calcita. O diagrama de fases na Fig. 11.4d sugere que o $CaCO_3$ formado nas temperaturas e pressões da superfície da Terra deve ser a calcita. Entretanto, isso nem sempre é verdade. A precipitação primária de $CaCO_3$ da água do mar é comumente sob forma de aragonita, dando origem a lamas aragoníticas. Muitos organismos constroem suas carapaças com aragonita, que é também o principal constituinte das pérolas. Essas observações implicam que a aragonita é formada e precipitada como um mineral *metaestável* que, com o passar do tempo, converte-se em calcita. Essa transformação pode ser muito lenta, como demonstra a preservação de aragonita em recifes com mais de 300 milhões de anos. Entretanto, a reação de transformação aragonita-calcita pode dar-se mais facilmente do que as transformações de diamante para grafita ou de coesita para quartzo. Se for aplicada energia sob forma de aumento da temperatura, como resultado do soterramento, a aragonita irá se transformar em calcita.

Diagramas a dois componentes

Os diagramas de estabilidade a dois componentes são caracteristicamente construídos para mostrar variabilidade com-

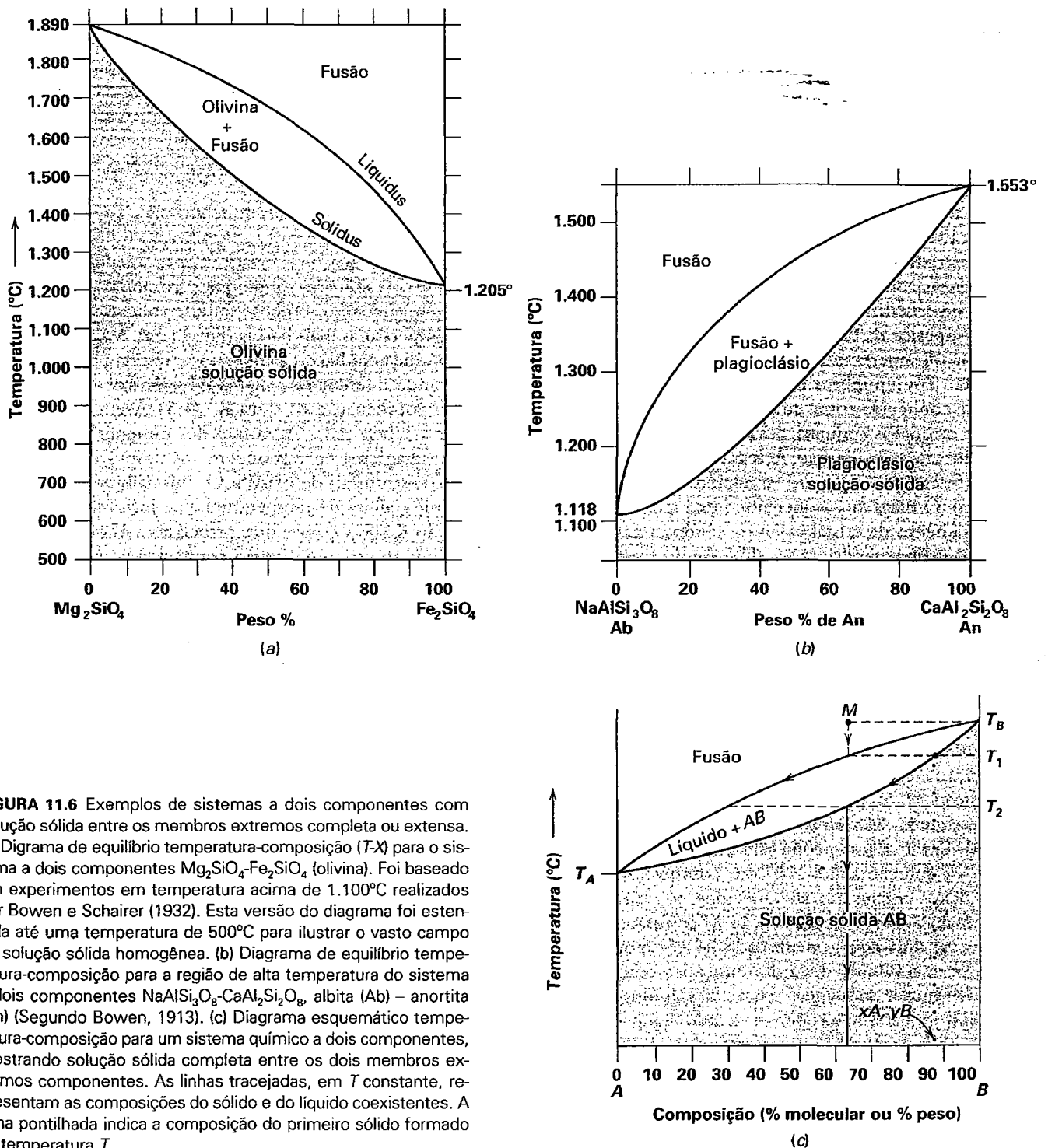



FIGURA 11.6 Exemplos de sistemas a dois componentes com solução sólida entre os membros extremos completa ou extensa. (a) Digrama de equilíbrio temperatura-composição (*T-X*) para o sistema a dois componentes Mg_2SiO_4-Fe_2SiO_4 (olivina). Foi baseado em experimentos em temperatura acima de 1.100°C realizados por Bowen e Schairer (1932). Esta versão do diagrama foi estendida até uma temperatura de 500°C para ilustrar o vasto campo de solução sólida homogênea. (b) Diagrama de equilíbrio temperatura-composição para a região de alta temperatura do sistema a dois componentes $NaAlSi_3O_8$-$CaAl_2Si_2O_8$, albita (Ab) – anortita (An) (Segundo Bowen, 1913). (c) Diagrama esquemático temperatura-composição para um sistema químico a dois componentes, mostrando solução sólida completa entre os dois membros extremos componentes. As linhas tracejadas, em *T* constante, representam as composições do sólido e do líquido coexistentes. A linha pontilhada indica a composição do primeiro sólido formado na temperatura T_1.

posicional em um sistema, como função da temperatura. O eixo horizontal é uma barra de composição e o eixo vertical representa a temperatura. Nesses diagramas, a pressão é constante. Tais **diagramas de temperatura-composição *(T-X)*** exibem várias diferenças, em comparação com os diagramas *P-T*. Eles podem representar (1) soluções sólidas completas entre as composições de dois membros extremos, (2) solução sólida parcial entre dois membros extremos, como demonstra a existência de uma lacuna de miscibilidade, ou (3) nenhuma solução sólida entre duas espécies minerais, que podem ser representadas ao longo da barra de composição com dois componentes.

Seguem-se exemplos de diagramas T-X a dois componentes nos quais há solução completa em toda a extensão de temperatura do diagrama: o que representa a série da olivina, entre Mg_2SiO_4 (forsterita) e Fe_2SiO_4 (faialita) e o que representa a região de alta temperatura na série do plagioclásio ($NaAlSi_3O_8$ a $CaAl_2Si_2O_8$). Ambos os diagramas, representados nas Figs. 11.6a e b, resultam de estudos experimentais à pressão de 1 atmosfera (= 1,01325 bars). Estes dois diagramas são também conhecidos como **diagramas liquidus** por envolverem uma fase líquida, ou fusão. Tais *diagramas liquidus* são utilizados para predizer as relações de fusão de rochas ígneas com diferentes composições, bem como a sequência de cristalização dos minerais a partir de uma fusão. A curva superior da Fig. 11.6a é conhecida como **liquidus**, uma linha ou superfície ao longo da qual as composições da fusão estão em equilíbrio com uma fase cristalina. A curva inferior é conhecida como **solidus**, uma linha ou superfície ao longo da qual as composições de uma fase cristalina estão em equilíbrio com a fusão. A região acima do liquidus é líquida (fusão); tudo que estiver abaixo do solidus é sólido (minerais). O diagrama esquemático da Fig. 11.6c mostra o comportamento da cristalização de sólidos a partir de uma fusão nestes tipos de diagramas de fusão. O membro extremo puro A (lado esquerdo do diagrama) funde-se a uma temperatura T_A e o membro extremo puro B funde-se à temperatura T_B. As composições intermediárias (A, B), as quais consistem em uma fase simples que é parte da série de uma solução sólida, fundem-se em uma variedade de temperaturas intermediárias entre T_A e T_B. A temperatura de começo de fusão para um ponto no solidus é encontrada ao desenhar-se uma linha horizontal a partir do ponto de composição escolhido até o eixo vertical T. Uma fusão com composição M, na temperatura T_B, permanecerá completamente líquida até que resfrie em T_1 (onde intercepta o liquidus). Em T_1 a fusão começará a cristalizar um membro da série de solução sólida AB com composição específica xA, yB. Estes cristais são enriquecidos no componente B em comparação com a composição M da fusão, e seu crescimento vai diminuir a quantidade do componente B na fusão. Como resultado dessa diminuição, a composição da fusão irá se mover ao longo da curva do liquidus em direção a A, como indica a seta superior. Como resultado da contínua diminuição da temperatura, a fase sólida cuja composição original era xA, yB reagirá com a fusão, na direção da seta inferior, ao longo do solidus.

Dessa forma, tanto a fusão quanto os produtos cristalinos terão seu conteúdo de A aumentado à medida que a temperatura T baixa, e a proporção de sólido em relação à fusão aumentará. Finalmente, em T_2, os produtos cristalizados terão a composição da fusão original, M, e a quantidade de fusão em equilíbrio com os cristais será zero. Como resta somente uma fase sólida com o rebaixamento continuado da temperatura, a composição do produto cristalino permanece constante, correspondendo à composição M da fusão original. Essas observações aplicam-se aos dois diagramas, Figs. 11.6a e b.

Embora os experimentos de fusão e de cristalização em equilíbrio necessários para construir a Fig. 11.6b indicassem uma solução sólida completa para o plagioclásio em alta temperatura, estudos posteriores detalhados com utilização de difração de raios X em monocristais e de microscopia eletrônica de transmissão mostraram que há uma maior complexidade em baixas temperaturas (discussões mais detalhadas na seção "Exsolução", Capítulo 12).

O sistema a dois componentes para a série dos feldspatos alcalinos ($NaAlSi_3O_8$– $KAlSi_3O_8$) é um exemplo de solução sólida que varia drasticamente em alta temperatura; isto é, existe solução sólida quase completa em alta temperatura, enquanto somente solução sólida limitada ocorre em temperaturas mais baixas (Fig. 11.7a). A ausência de solução sólida em baixas temperaturas resulta principalmente da grande diferença nos tamanhos iônicos do Na^+ (1,18 Å em coordenação 8) e do K^+ (1,51 Å em coordenação 8; ver a Tabela 3.8). Os nomes dos minerais listados dentro do diagrama correspondem aos nomes dos diferentes estados estruturais de $NaAlSi_3O_8$ (monalbita = albita monoclínica; albita de temperatura alta, intermediária e baixa) e do $KAlSi_3O_8$ (*sanidina, ortoclásio e microclínio*). Esse diagrama mostra uma região conhecida como **lacuna de miscibilidade**. Em altas temperaturas, há uma região de solução sólida onde ocorre uma fase única. Entretanto, em temperaturas mais baixas (na porção dômica sem sombreamento do diagrama), composições minerais homogêneas da série dos álcali-feldspatos não podem existir e duas fases de feldspatos formam-se (ver o Capítulo 12, "Exsolução", para uma discussão mais aprofundada).

A configuração do diagrama da Fig. 11.7a é substancialmente alterada quando H_2O (em alta pressão de água = P_{H_2O}) é adicionada ao sistema químico, como na Fig. 11.7b. Uma alta pressão de fluido aquoso baixa consideravelmente as temperaturas de fusão, ao passo que um aumento da pressão aplicada ao sistema aumenta a temperatura máxima da lacuna de miscibilidade de maneira que agora o solidus e a lacuna de miscibilidade se cruzam. O ponto *e*, **ponto eutético** (Fig. 11.7b, ver discussão mais aprofundada a seguir), é o ponto de mais baixa temperatura no liquidus, no qual uma fusão única, com composição fixa, está em equilíbrio com duas composições de feldspatos (isto é, uma solução sólida de feldspato rico em Na e uma solução sólida de feldspato rico em K). A cristalização de uma fusão com determinada composição, em *e*, portanto, permite a cristalização direta, a partir do líquido, de albita e k-feldspato coexistentes, sem necessidade de desmistura para a produção de duas fases, como é mostrado no sistema anidro da Fig. 11.7a. A coexistência de albita e k-feldspato de granulação grossa em granitos e pegmatitos reflete a cristalização de ambos os minerais a partir de uma fusão. Os intercrescimentos pertíticos, entretanto, representam exsolução no estado sólido (ver "Exsolução", Capítulo 12).

Quando *não há* solução sólida entre minerais em um sistema a dois componentes, o resultado é um diagrama temperatura-composição diferente (Fig. 11.8). Com o decréscimo da temperatura, a composição da fusão muda (ao longo

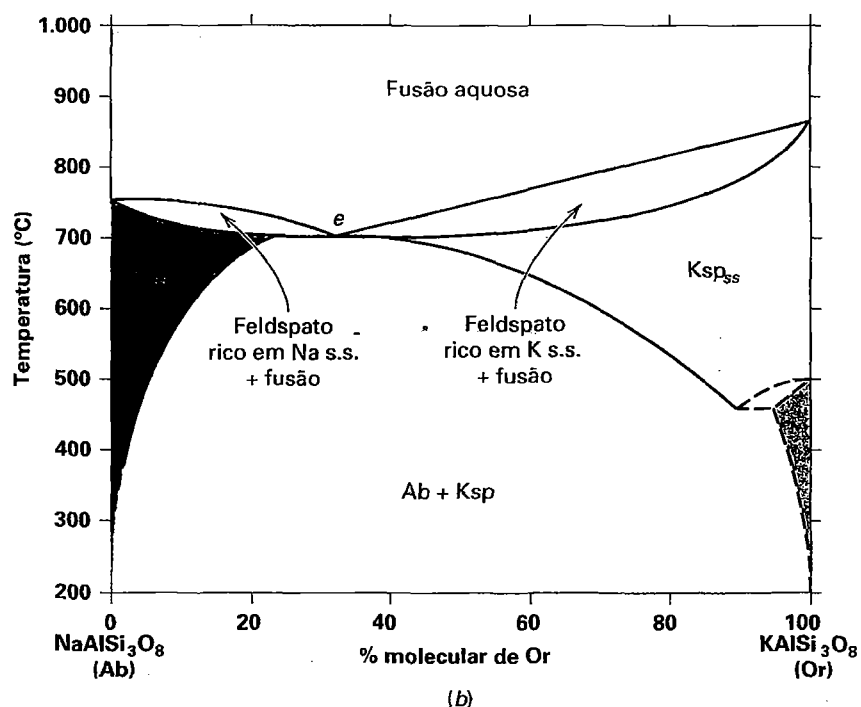
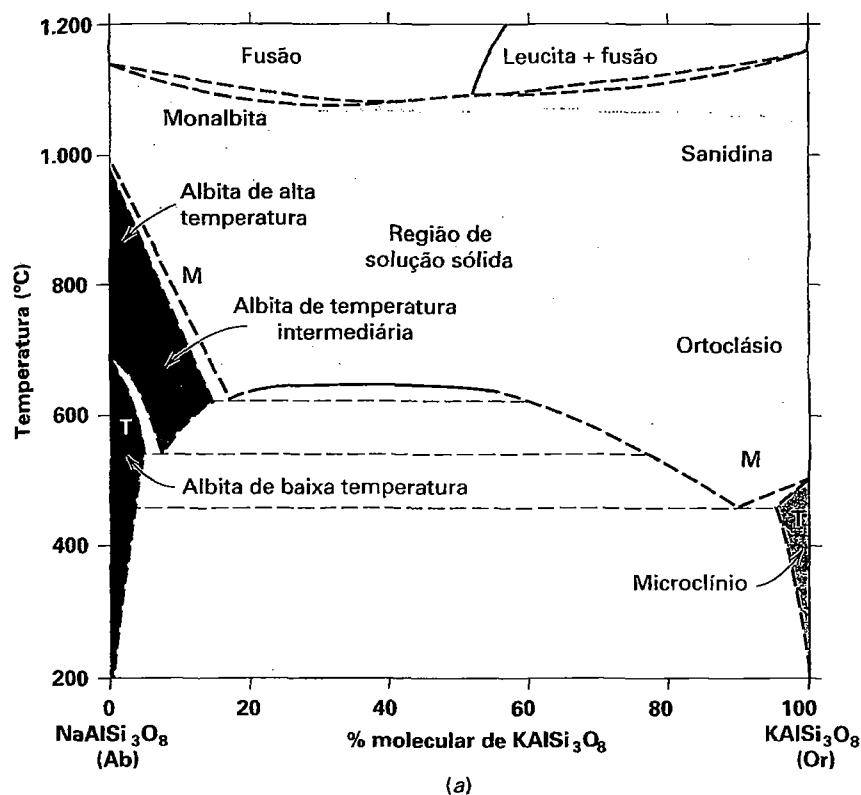



FIGURA 11.7 (a) Diagrama de fases esquemático para o sistema $NaAlSi_3O_8$ (Ab) – $KAlSi_3O_8$ (K-feldspato) mostrando uma ampla lacuna de miscibilidade em temperaturas abaixo de 650°C. *M* e *T* significam monoclínico e triclínico, respectivamente. (Modificado sob permissão de Smith, J.V. and W.L. Brown, 1988. Feldspar minerals, v.1, *Crystal structures, physical, chemical, and microtextural properties*. Springer-Verlag, New York, Fig. 1.2). (b) Diagrama de fases aproximado e esquemático para o mesmo sistema químico, exceto pela adição e H_2O à fusão, em P_{H_2O} = 5kb. O solidus e a lacuna de miscibilidade se interceptam no ponto *e*, que é o ponto eutético; ver texto para discussão; s.s. = solução sólida. (Modificado de Morse, S.A., 1970. Alkali feldspars with water at 5kb pressure, *Journal of Petrology* 11:221-51). Remeter ao Capítulo 12, "Exsolução" para discussão mais aprofundada.

da curva do liquidus) até que seja atingida uma temperatura em que não haja mais líquido presente (Fig. 11.8a). Esses diagramas de fases a dois componentes mostram relações *eutéticas*. As fases *A* e *B* são substâncias puras sem solução sólida entre si (Fig. 11.8a). Para a composição *A*, a temperatura de fusão é T_A. De forma semelhante, para a composição *B*, a temperatura é T_B, e as curvas sólidas representam o liquidus. A adição de um pouco da composição *B* a uma fusão de *A*

M
Fusão
T_B
T_1
T_A
Líquido + B
Curva do liquidus
Líquido + A
c
T_C
Temperatura
A + B
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100
A B
Composição (% molecular ou % de peso)

(a)

(b)

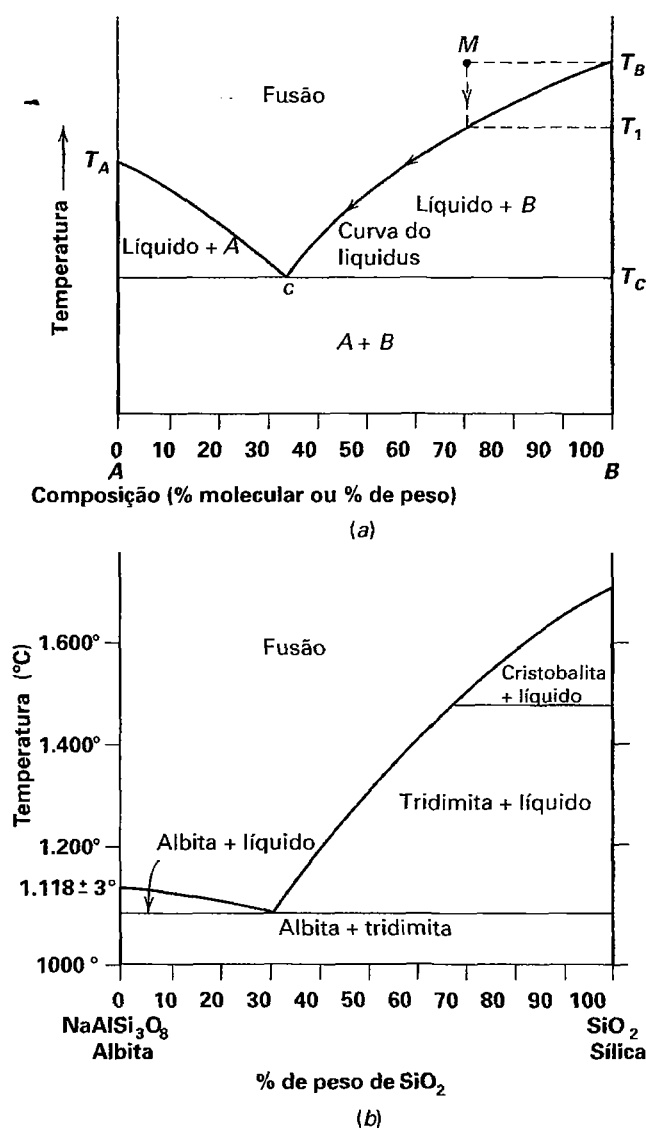



FIGURA 11.8 (a) Seção esquemática temperatura-composição mostrando cristalização eutética dos componentes *A* e *B*; ambos são substâncias puras (sem solução sólida entre si). (b) Sistema $NaAlSi_3O_8$ (Ab) – SiO_2. (Segundo Schairer, J.F. and N.L. Bowen, 1956. *American Journal of Science* 254:161.)

baixa a temperatura da fusão que pode coexistir com *A*, ao longo da curva entre T_A e *e* (o *ponto eutético*, isto é, o ponto de temperatura mínima do campo líquido). Analogamente, a temperatura de fusão do líquido que pode coexistir com B é rebaixada pela adição de um pouco de A, como é mostrado pela curva entre T_B e *e*. A temperatura mais baixa na qual os cristais e o líquido estão em equilíbrio é T_C, a temperatura do eutético.

A sequência de cristalização de um líquido de composição *M* é indicada pela seta, no líquido, e pelas setas localizadas na curva do liquidus (Fig. 11.8a). Quando a temperatura original da fusão (= T_B) é rebaixada, a fusão começará a cristalizar a substância pura *B*, em T_1. À medida que a temperatura cai, a cristalização de *B* a partir da fusão prosseguirá, seguindo a *curva do liquidus* (T_B a *e*). Isso aumenta continuamente o conteúdo da substância *A* na fusão. No ponto eutético (*e*), a fase *A* irá se unir a *B*, como produto de cristalização. Neste ponto, não há mais mudança na composição da fusão, pois tanto *A* quanto *B* cristalizam a partir da fusão nas mesmas proporções em que estão presentes nela. À medida que a cristalização procede, a fusão se esgotará e os produtos cristalinos finais serão *B* e *A*, nas mesmas proporções presentes na composição bruta original *M*. A Fig. 11.8b ilustra a porção de alta temperatura do sistema $NaAlSi_3O_8$–SiO_2, que também mostra uma relação de fusão eutética como aquela já discutida para a Fig. 11.8a.

Diagramas a três ou mais componentes

Devido ao fato de que a maioria das rochas ígneas, metamórficas e sedimentares geralmente contém de seis a dez componentes químicos, a aplicabilidade de diagramas de estabilidade a um ou dois componentes é restrita a algumas assembleias minerais naturais mais complexas. Por outro lado, a representação gráfica de sistemas químicos multicomponentes é feita apenas por meio de diagramas ternários triangulares (como foi discutido no Capítulo 5). Isso ocorre por que a representação gráfica de sistemas quaternários, com componentes representados nos vértices de tetraedros, é complexa e de difícil visualização.

Os diagramas triangulares de fases são comuns em petrologia ígnea e são utilizados para representar as relações de fusão determinadas experimentalmente em rochas ígneas, como também para representar a sequência de cristalização a partir de uma fusão. Um desses diagramas, utilizando os componentes SiO_2, $KAlSiO_4$ e Mg_2SiO_4, é mostrado na Fig. 11.9. Cada um dos componentes ocupa um vértice e as composições dos minerais são representadas nas posições adequadas (remeter ao Capítulo 5 para mais detalhes). As linhas neste digrama triangular são conhecidas como **isotermas** (significando de mesma temperatura) e representam temperaturas de fusão para composições específicas. A superfície definida por estas isotermas é a *superfície liquidus*. As setas ao longo dos limites dos campos das várias fases indicam trajetórias de cristalização que ocorrem com temperatura decrescente. À medida que a cristalização progride, a fusão segue a trajetória a partir da composição inicial, afastando-se diretamente desta até que uma superfície liquidus seja interceptada, e daí em diante, segue o decréscimo de temperatura.

No estudo das assembleias de minerais, os diagramas triangulares são comumente utilizados para representar estabilidades de minerais abaixo das superfícies do liquidus e do solidus – isso é, na região **subsolidus**. Um diagrama liquidus-solidus esquemático, composto, é mostrado na Fig. 11.10a para o espaço triangular de composição do feldspato. O triângulo da base (na Fig. 11.10b) é baseado nas composições dos três principais feldspatos membros extremos: $KAlSi_3O_8$–$NaAlSi_3O_8$–$CaAl_2Si_2O_8$, sendo utilizado

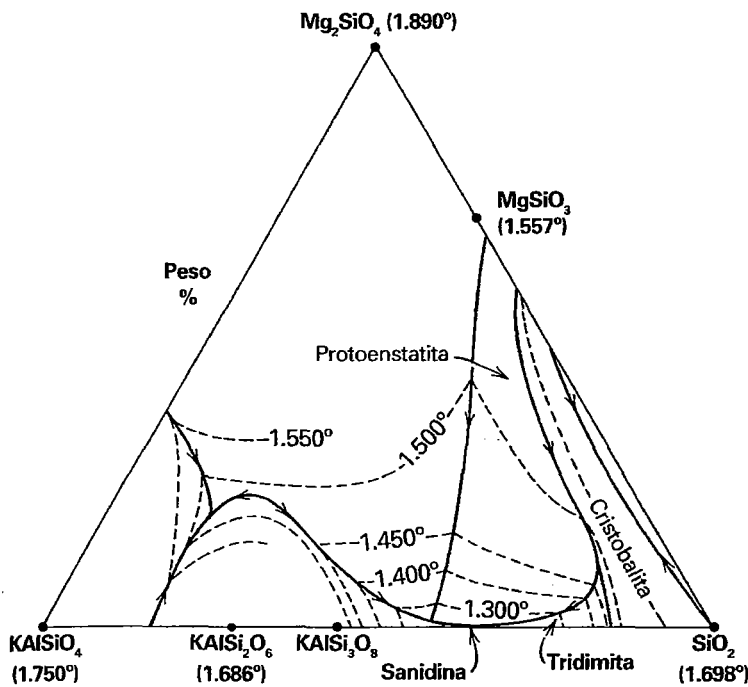



FIGURA 11.9 Relações de fusão entre minerais no sistema SiO_2–$KAlSiO_4$–Mg_2SiO_4. As temperaturas próximas às composições referem-se às temperaturas de fusão daquelas composições, em °C. Em experimentos desse tipo é produzida protoenstatita, em lugar de enstatita. As composições da protoenstatita e da enstatita são idênticas, mas suas estruturas diferem nos detalhes (segundo Luth, W.C. 1967. *Journal of Petrology*. 373, reproduzido sob permissão de Oxford University Press).

para representar a solução sólida nos feldspatos, em função da temperatura em pressão constante de P_{H_2O} = 1kb. Na mais alta temperatura (900°C), os feldspatos apresentam a maior amplitude de solução sólida, conforme mostra a curva e o campo sombreado para a temperatura de 900°C no diagrama. Em 650°C, a mais baixa temperatura estudada, a solução sólida é mínima. Ao longo da linha de junção entre $KAlSi_3O_8$–$NaAlSi_3O_8$, do lado esquerdo do triângulo, há uma quebra (lacuna) considerável na porção central da série de solução sólida a 650°C. Nessa lacuna, não ocorre solução sólida, como reflexo da intersecção do intervalo de miscibilidade neste sistema em uma temperatura próxima a 650°C (Fig. 11.7a). Esse diagrama é também a seção *T–X* para $KAlSi_3O_8$-$NaAlSi_3O_8$ sem água presente no sistema. O campo de composição do plagioclásio na Fig. 11.10b sugere que a 650°C a solução sólida entre $NaAlSi_3O_8$–$CaAl_2Si_2O_8$ é contínua. Sabe-se, entretanto, que há três lacunas de miscibilidade nesta série, em temperaturas abaixo de cerca de 800°C (Fig. 11.10a). Essas lacunas não se refletem nos resultados experimentais utilizados na construção da Fig. 11.10b, pois as técnicas de análises químicas (utilizadas para determinar as composições dos produtos experimentais) não conseguem detectar as variações composicionais de escala extremamente fina que ocorrem entre estas três lacunas.

Outro diagrama triangular comumente utilizado é o que representa a variação composicional principal entre membros de um grupo de minerais. O exemplo mostrado na Fig. 11.11 é o do grupo dos piroxênios, expresso por meio de três componentes: a wollastonita, um piroxenoide, $CaSiO_3$; a enstatita, $MgSiO_3$, e a ferrossilita, $FeSiO_3$. A variação composicional entre os membros extremos de várias séries de piroxênios em rochas ígneas e metamórficas é mostrada com sombreamento. O espaço composicional entre a augita e a pigeonita/ortopiroxênio representa uma região de imiscibilidade (discutida no Capítulo 12, em "Exsolução"). Nesta região, cristalizam dois piroxênios em coexistência, em vez de uma fase única formada por solução sólida; estas ocorrências de piroxênios são conectados por linhas de junção. Este diagrama é o resultado da compilação e plotagem, em um gráfico, de milhares de análises de piroxênios publicadas na literatura. Uma compilação de análises de ocorrências de piroxênios naturais, como esta, não faz distinção entre regiões composicionais resultantes da análise de piroxênios de alta temperatura (como os de derrames basálticos) e regiões composicionais resultantes da análise de piroxênios de temperatura mais baixa (como os de andesitos). Portanto, um diagrama como este é útil somente como uma representação gráfica da amplitude média da solução sólida dos piroxênios comuns. Diagramas triangulares de composição semelhantes ao da Fig. 11.11 em geral são utilizados para representar graficamente a composição de outros grupos de minerais, como as dos membros dos grupos das olivinas e anfibólios.

Os diagramas triangulares a três componentes também podem ser utilizados para ilustrar a coexistência possível entre pares de minerais ou entre grupos de três minerais. Tais diagramas são conhecidos como **diagramas de assembleias minerais.** O primeiro passo para identificar os componentes apropriados para a construção do diagrama é a listagem dos minerais que compõem a rocha que está sendo estudada. Um granito pode consistir em ortoclásio, albita, quartzo e biotita.

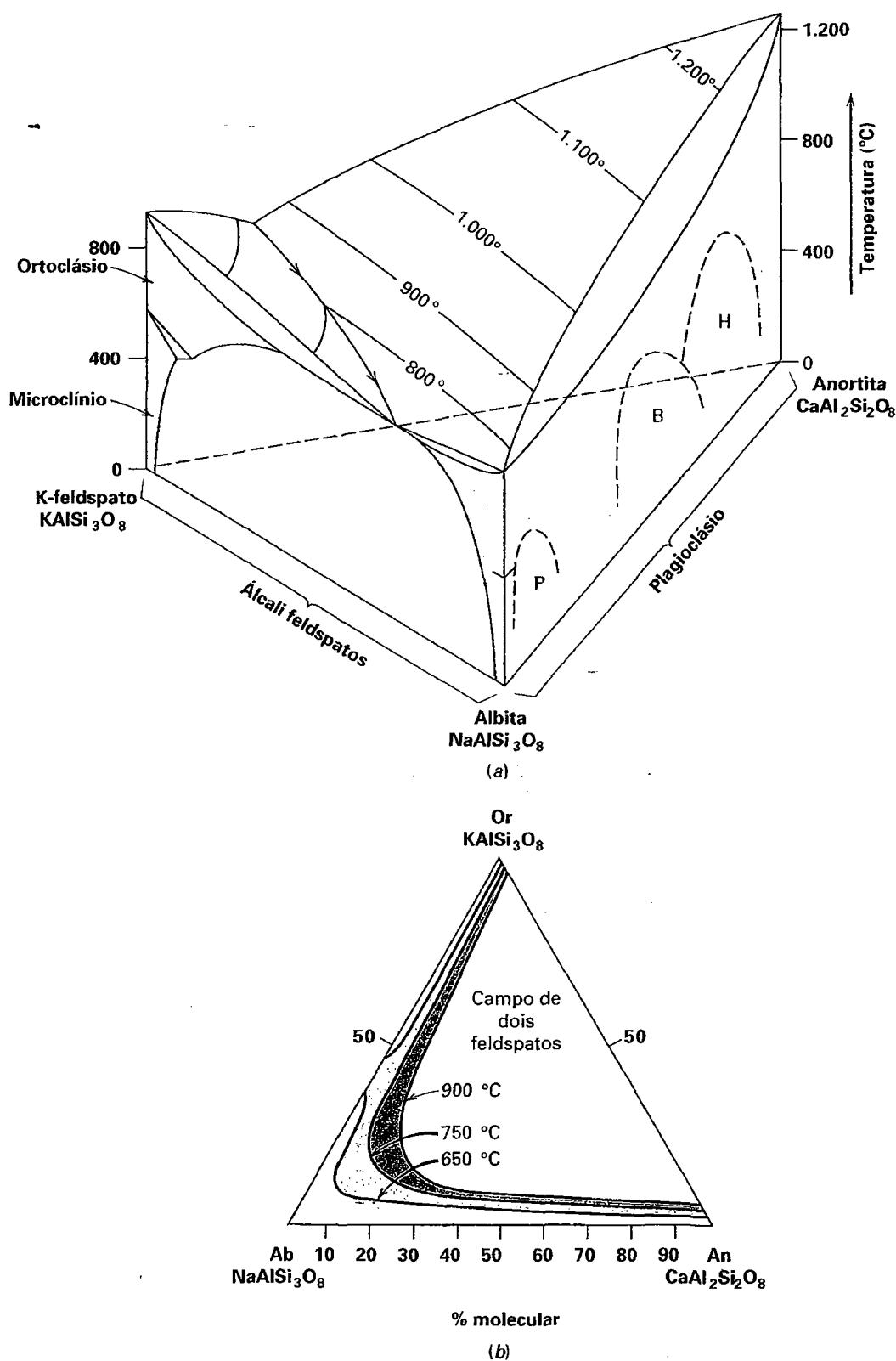



FIGURA 11.10 (a) Diagrama temperatura-composição esquemático para o sistema a três componentes: $KAlSi_3O_8$ (K-feldspato) – $NaAlSi_3O_8$ (albita) – $CaAl_2Si_2O_8$ (anortita), em P_{H_2O} ~ 5kb. Os detalhes do interior são complexos e foram omitidos. A superfície superior do diagrama, com curvas de contorno, é a superfície do liquidus. As três regiões intercrescidas, resultantes de lacunas de miscibilidade, na região de temperatura mais baixa da série dos plagioclásios são: P= peristerita; B = intercrescimento de Bøggild, H = intercrescimento de Huttenlocher. A solução sólida é representada por sombreamento. Compare o lado esquerdo deste diagrama com as informações mais detalhadas fornecidas na Fig. 11.7b (Adaptado de Ribbe, P.H., 1987. Feldspars. *McGraw-Hill Encyclopedia of Science and Technology*, 6th ed., v. 7, 45; reproduzido sob permissão de McGraw-Hill). (b) Extensão da solução sólida, determinada experimentalmente, plotada na base triangular do diagrama de (a), em P_{H_2O} = 1kb. (Segundo Ribbe, P.H., 1975. The chemistry, structure and nomenclature of feldspar. *Reviews in Mineralogy, Feldspar Mineralogy* 2: R1-R72, Fig. R1).

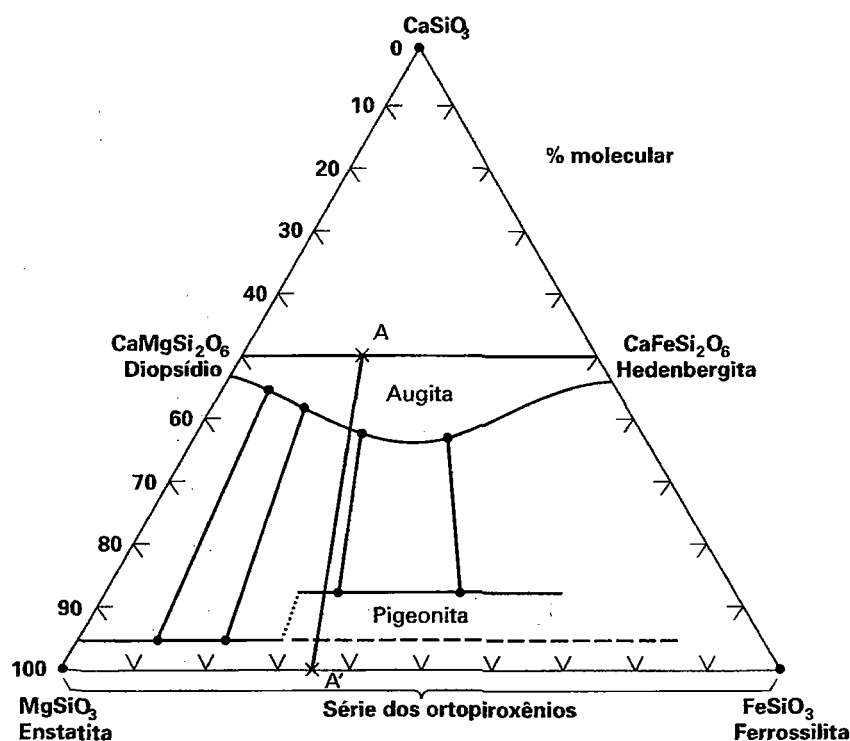



FIGURA 11.11 (a) Extensão da solução sólida dos piroxênios no sistema $CaSiO_3$–$MgSiO_3$–$FeSiO_3$. As linhas de junção representativas atravessam a lacuna de miscibilidade entre a augita e os ortopiroxênios mais ricos em Mg-Fe, conectando as composições coexistentes. *AA'* mostra a localização da seção transversal a este diagrama, apresentada na Fig. 12.17.

As relações espaciais dos minerais nesse granito (sua textura) indicam que os quatro minerais formaram-se como produtos de cristalização essencialmente na mesma temperatura elevada. Um petrólogo, portanto, pode concluir que ortoclásio-albita-quartzo-biotita é a principal **assembleia mineral** deste granito. Embora o termo *assembleia* seja utilizado para incluir todos os minerais que compõem uma rocha, deve-se restringir seu uso àqueles minerais da rocha que parecem ter sido formados *em equilíbrio*. Como exemplo, pode-se descobrir que em afloramento, o granito mencionado acima contém cavidades (buracos) preenchidas por vários argilominerais e por limonita. Esses minerais representam produtos de alteração de baixa temperatura, formados a partir do granito original de alta temperatura. A assembleia granítica de alta temperatura consiste em ortoclásio-albita-quartzo-biotita, e uma assembleia separada, formada posteriormente, em baixa temperatura, consiste em argilas-limonita. Em resumo, uma assembleia consiste em minerais que se formaram nas mesmas condições, ou em condições muito similares, de pressão e temperatura. *Na prática, considera-se que todos os minerais coexistentes (que se tocam fisicamente) e que não mostram relações de alteração ou formação de bordos constituem uma assembleia.* Em uma rocha com bandamento distinto, as assembleias minerais nas diferentes bandas normalmente são diferentes umas das outras por que as bandas podem representar diferenças importantes na composição química geral.

Determinar se todos os minerais em uma rocha estão em *equilíbrio* entre si nem sempre é um procedimento simples. Se não houver texturas como bordos de reação ou alterações, é possível que os minerais estejam em equilíbrio. Entretanto, testes químicos detalhados são necessários para a definição de uma assembleia de equilíbrio de forma inequívoca. Da mesma forma, a avaliação do equilíbrio em um estudo experimental é também difícil. Entretanto, apesar dos problemas inerentes à avaliação do equilíbrio de uma assembleia, os diagramas triangulares de assembleias minerais são usados comumente para descrever os pares e agrupamentos de três possíveis minerais em um sistema químico específico.

A Figura 11.12 mostra as coexistências comumente observadas (deduzidas a partir de assembleias minerais naturais e de estudos sintéticos) de minerais no sistema SiO_2(quartzo, tridimita, cristobalita)–$NaAlSiO_4$ (nefelina)–$KAlSiO_4$(kalsilita). Esse sistema químico também inclui a série dos feldspatos alcalinos e a leucita, $KAlSiO_6$. O diagrama mostra que há solução sólida completa entre albita e ortoclásio (a série dos feldspatos alcalinos) e extensa solução sólida na nefelina, kalsilita e leucita.Como este diagrama foi determinado experimentalmente e desenhado para temperaturas altas, da ordem de 1.000°C, a fase de SiO_2 esperada a esta temperatura é a tridimita (Fig. 11.4c). As assembleias representadas, portanto, são análogas àquelas encontradas em rochas vulcânicas de alta temperatura. *As linhas de junção conectam composições minerais que representam coexistências em equilíbrio.* Os triângulos consistem em três conjuntos de linhas de junção (que definem o triângulo), mostrando coexistências de três fases em equilíbrio. O diagrama ilustra o fato de que os feldspatoides não coexistem com tridimita, por causa da presença da série dos feldspatos alcalinos. Este diagrama é particularmente impor-

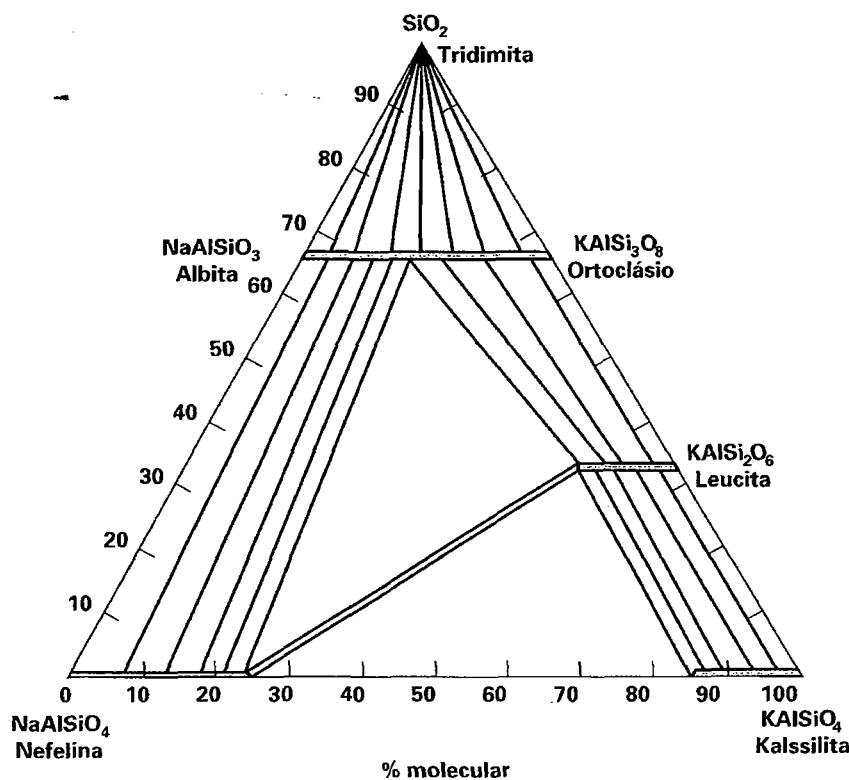



FIGURA 11.12 Sistema SiO_2– $NaAlSiO_4$ (nefelina) – $KAlSiO_4$ (Kalsilita) a ~1.000°C e P = 1 atm, determinado experimentalmente. A extensão da solução sólida para as diferentes regiões de fases é mostrada, bem como as linhas de junção entre pares de minerais coexistentes. Os triângulos representam coexistências de três fases (adaptado de *Petrologic Phase Equilibria*, 21st ed., Fig. 4.39, por W.G. Ernst. Copyright © 1976 por W.H. Freeman and Company).

tante em petrologia ígnea por delimitar as composições químicas em rochas ricas e pobres em SiO_2. Todas as assembleias acima da série albita-ortoclásio contêm uma fase de SiO_2, enquanto todas as assembleias abaixo da série dos feldspatos alcalinos não contêm minerais de SiO_2.

Uma ilustração de um diagrama de assembleias minerais para os carbonatos é apresentada na Fig. 11.13. Este diagrama é baseado em variações composicionais observadas em carbonatos naturais e na coexistência de carbonatos metamórficos em temperatura próxima a 400°C (zona da biotita

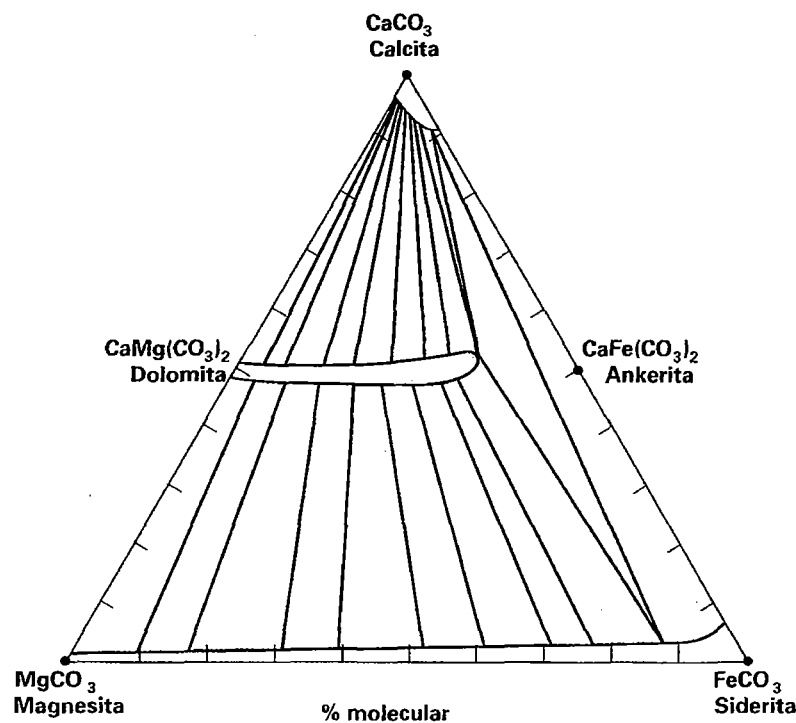



FIGURA 11.13 (a) O sistema $CaCO_3$-$MgCO_3$-$FeCO_3$ mostrando a extensão da solução sólida para campos de fases e assembleias de minerais naturais coexistentes metamorfizadas a cerca de 400°C (zona da biotita da fácies xistos verdes). Assembleias de três fases são mostradas por triângulos. Neste diagrama, a extensão da solução sólida é baseada em dados experimentais, como também em resultados analíticos de assembleias naturais. As composições de carbonatos coexistentes são baseadas em análise de carbonatos por microssonda eletrônica em um amplo intervalo de composições, em rochas com metamorfismo de grau baixo a médio. As regiões em branco, cortadas por linhas de junções, são lacunas de miscibilidade. A extensão da solução sólida está sombreada (adaptado de Anovitz, L.M. and E. J. Essene, 1987. Phase equilibria in the system $CaCO_3$-$MgCO_3$-$FeCO_3$. *Journal of Petrology* 28: 389-415).

da fácies xistos verdes; ver Capítulo 21). As áreas sombreadas representam a reduzida região de solução sólida para a calcita, $CaCO_3$, a extensa série (comumente incompleta) entre dolomita $CaMg(CO_3)$ e ankerita, $CaFe(CO_3)_2$, bem como a série completa entre magnesita, $MgCO_3$, e siderita, $FeCO_3$. As linhas de junção entre pares coexistentes são mostradas, bem como a coexistência de três fases (siderita + dolomita + calcita).

Os diagramas triangulares de assembleias minerais são geralmente determinados a partir de estudos experimentais, ou a partir de assembleias minerais naturais cuidadosamente estudadas e analisadas quimicamente. Para delinear a extensão da solução sólida de qualquer um dos minerais nesses diagramas, podem ser utilizadas várias técnicas de análise química (ver Capítulo 14). Entretanto, para assembleias minerais que representem sistemas relativamente simples, nos quais os minerais envolvidos sejam facilmente identificáveis, os diagramas de assembleias minerais podem ser construídos com base no estudo de amostras de mão de uma ampla suíte de assembleias relacionadas ao sistema em questão. No estudo de amostras de mão, é impossível obter qualquer informação sobre solução sólida; portanto, a fórmula de cada mineral é plotada como um ponto no diagrama triangular, sem referência a qualquer possível existência de solução sólida. Coexistências (isto é, linhas de junção) baseiam-se na observação visual de dois ou três minerais em contato mútuo, na amostra de mão. Exemplo de um diagrama de assembleias minerais como esse, no sistema Cu-Fe-S, é mostrado na Fig. 11.14. Aqui, todos os minerais são representados como pontos no diagrama, refletindo o fato de que qualquer solução sólida no interior dos minerais foi ignorada.

Para representar sistemas químicos mais complexos encontrados em rochas, dois componentes podem ser agrupados em um vértice específico de um diagrama triangular (Fig. 11.15). Dois diagramas de assembleias minerais, nos quais dois óxidos componentes foram agrupados conjuntamente no vértice direito, são mostrados na Fig. 11.15. Normalmente, os componentes que foram agrupados em conjunto são aqueles que mostram solução sólida entre si. Esse procedimento permite uma representação mais completa das composições dos minerais. Na Fig. 11.15, a assembleia basáltica pode ter cristalizado em P constante e relativamente baixa (por exemplo, 1 a 2 kb), a uma temperatura entre 1.000 e 1.200°C. Neste caso, os minerais coexistentes são plagioclásio + clinopiroxênio + ortopiroxênio. A assembleia metamórfica quimicamente equivalente (eclogito) formou-se a uma pressão muito mais alta, possivelmente entre 12 e 30kb, em temperatura situada entre 400 e 800°C, e contém uma variedade de minerais incluindo cianita, grossulária (granada), onfacita (piroxênio), ortopiroxênio, e/ou piropo (granada). Em outras palavras, os dois diagramas representam condições de P e T distintamente diferentes e composições químicas idênticas. Em diagramas de assembleias minerais obtidos a partir de estudos experimentais, as temperaturas e pressões podem ser precisamente controladas, e diagramas de fases isobáricos e isotérmicos podem ser obtidos para intervalos de P e T muito mais estreitos do que em diagramas obtidos a partir de sistemas naturais.

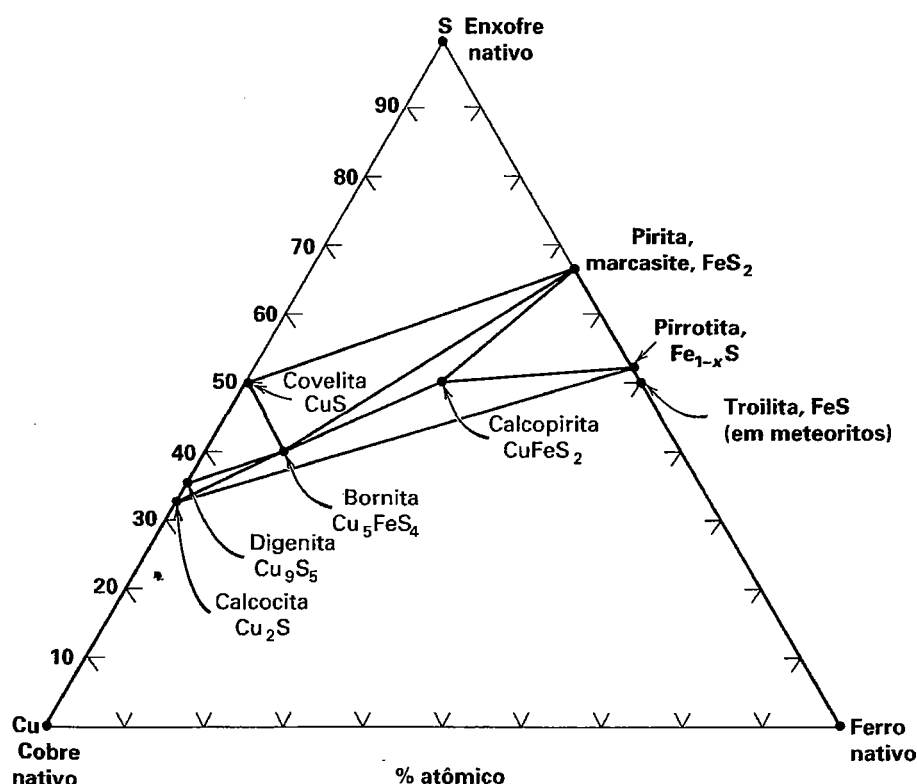



FIGURA 11.14 Alguns dos sulfetos mais comuns representados no sistema Cu-Fe-S. Dois destes sulfetos (por exemplo, bornita e calcopirita) mostram um pouco de solução sólida, especialmente entre Cu e Fe, porém, isso não é representado no diagrama. As linhas de junção conectam pares de minerais que ocorrem comumente. Os triângulos indicam a coexistência de três sulfetos. A coexistência de Fe-FeS é comum em meteoritos sideríticos.

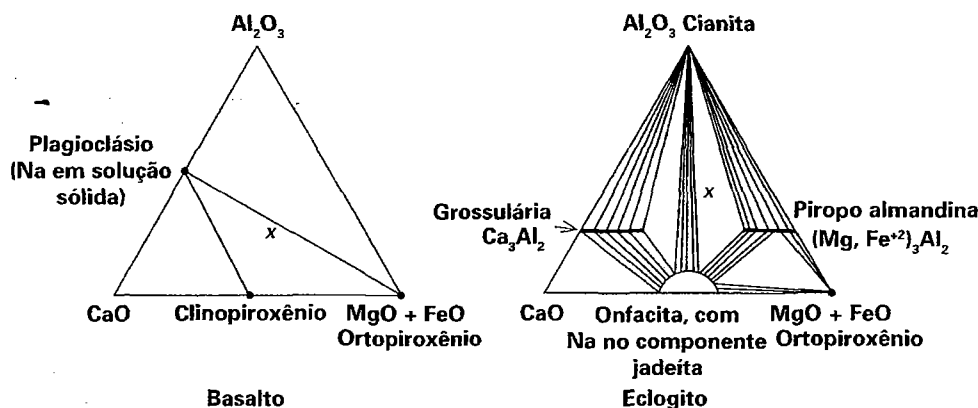
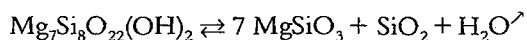



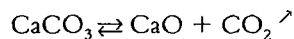
FIGURA 11.15 Minerais coexistentes no sistema Al_2O_3-CaO-(MgO+FeO)-SiO_2-Na_2O. No *basalto*, uma assembleia comum é plagioclásio-clinopiroxênio-ortopiroxênio, como mostra o triângulo formado por linhas de junção (x representa uma possível composição de basalto com esta assembleia mineral). No eclogito, que tem a mesma composição do basalto, marcado por *x*, ocorre a assembleia cianita-onfacita-piropo (sendo o piropo um componente da almandina). As barras de composição e o campo da onfacita, no diagrama do eclogito, mostram de maneira aproximada a extensão da solução sólida. As rochas eclogíticas podem formar-se no manto da Terra a partir de rochas de composição basáltica.

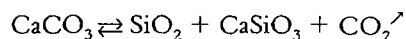
Diagramas para reações minerais envolvendo H_2O ou CO_2

Os digramas de pressão-temperatura são utilizados para delinear o campo de estabilidade de um mineral que, ao longo de alguma curva *P-T*, origina outro mineral, por meio de uma reação química. Estas reações minerais podem incluir somente fases sólidas, como nos diagramas *P-T* discutidos até agora, envolvendo mudanças estruturais (Figs. 11.4 e 11.5), ou podem também incluir uma fase fluida. Os minerais hidratados são estáveis em temperaturas mais baixas que os minerais anidros, e podem transformar-se nos seus equivalentes anidros em temperaturas mais altas. Tais reações podem também ser representadas em um diagrama *P-T*. Por exemplo, na Fig. 11.16a, a região de estabilidade da antofilita, $Mg_7Si_8O_{22}(OH)_2$, ocorre na região de temperatura mais baixa do diagrama, e é substituída por seus produtos de reação de temperatura mais alta: enstatita ($MgSiO_3$), quartzo (SiO_2) e fluido, a cerca de 800°C. Este sistema químico pode ser definido por MgO-SiO_2-H_2O. A curva marca o limite entre duas regiões de estabilidade, entre as quais ocorre a desestabilização do anfibólio magnesiano, de acordo com a reação

$$Mg_7Si_8O_{22}(OH)_2 \rightleftarrows 7\ MgSiO_3 + SiO_2 + H_2O\nearrow$$

onde H_2O entra na fase fluida produzida na reação.

Um diagrama pressão-temperatura envolvendo estabilidade de minerais em função de CO_2 é mostrado na Fig. 11.16b. No sistema CaO-CO_2, a calcita é estável até altas temperaturas, mesmo em baixas pressões de CO_2 (na Fig. 11.16b, a calcita ainda é estável a cerca de 1.000°C com PCO_2 inferior a 10 bars). Em temperaturas à direita daquela curva (na extremidade direita do diagrama), a calcita se decompõe pela reação:

$$CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2\nearrow$$

Contudo, a adição de SiO_2 (quartzo) ao sistema resulta no sistema CaO–SiO_2–CO_2, produzindo uma elevada estabilidade no campo da wolastonita, $CaSiO_3$, estimada pela reação:

$$CaCO_3 \rightleftarrows SiO_2 + CaSiO_3 + CO_2\nearrow$$

Consequentemente, o $CaCO_3$ reage em temperaturas muito mais baixas na presença de SiO_2 do que no sistema simples CaO–CO_2 (Fig. 11.16b). Os diagramas mostrados na Fig. 11.16 são utilizados em petrologia metamórfica para avaliar estabilidades de minerais em função de aumentos na temperatura e pressão.

Para avaliar as condições de *P-T* pelas quais as rochas metamórficas podem ter passado, são utilizados diagramas *P-T* compostos com curvas de estabilidade para vários minerais ou assembleias minerais (Fig. 11.17). As curvas de estabilidade para Al_2SiO_5 e para moscovita + quartzo $\rightleftarrows$ K-feldspato + sillimanita + H_2O são especialmente relevantes para o estudo das rochas metamórficas com altos teores de Al_2O_3 em relação a outros componentes como CaO, MgO e FeO. Folhelhos com abundante conteúdo de argilominerais têm teores altos de Al_2O_3, e durante o metamorfismo, ocorrem reações minerais nessas rochas. Os equivalentes metamórficos dos folhelhos podem conter abundante sillimanita, moscovita e quartzo. Como muitos destes minerais têm campos de estabilidade restritos, as condições de *P-T* da rocha resultante pode ser estimada pela sobreposição de regiões de estabilidade (como representado na área sombreada da Fig. 11.17). Em rochas metamórficas que podem ter sido submetidas a pressões muito altas, a albita original pode ter reagido para formar jadeíta + quartzo e a calcita original pode ter sido transformada em

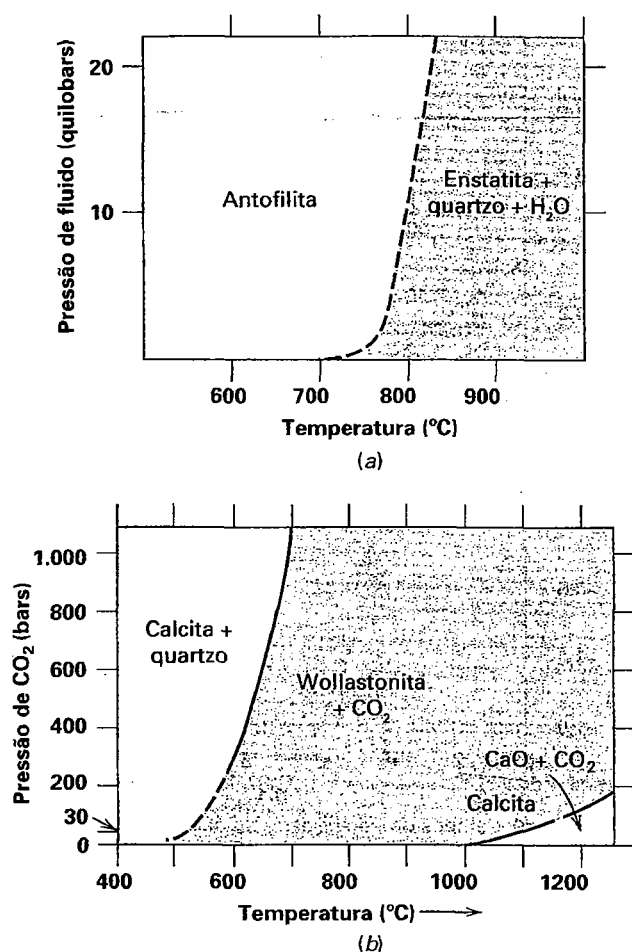



FIGURA 11.16 (a) Diagrama esquemático *P-T* para o sistema $MgO-SiO_2-H_2O$. São mostrados os campos de estabilidade da antofilita, $Mg_7Si_8O_{22}(OH)_2$ e dos produtos de reação, enstatita ($MgSiO_3$) + quartzo + H_2O (segundo Greenwood, H.J.1963. *Journal of Petrology* 4:325). (b) Diagrama *P-T* para o sistema $CaO-SiO_2-CO_2$ mostrando os campos de estabilidade da calcita com presença e ausência de SiO_2 na assembleia (modificado de *Petrologic Phase Equilibria*, 21ª edição. Fig. 6.14a, por W.G. Ernst. Copyright © 1976 de W.H. Freeman and Company, reproduzido sob permissão).

FIGURA 11.17 Curvas de reação para alguns minerais metamórficos. Minerais coexistentes são representados pela área sombreada. Ver detalhes no texto.

aragonita. A presença de jadeíta + quartzo, por exemplo, indicaria uma pressão mínima próxima a 10kb, a cerca de 300°C, durante o metamorfismo (ver a curva superior à esquerda na Fig. 11.17).

Diagramas Eh-pH

Como foi discutido, os diagramas de estabilidade mineral podem ser utilizados para representar assembleias minerais formadas em temperaturas baixas (essencialmente temperatura ambiente, 25°C) e baixa pressão (pressão atmosférica). Entretanto, muitas vezes torna-se útil expressar os campos de estabilidade de fases de baixa temperatura em termos de Eh (potencial de oxidação) e pH (o logaritmo negativo da concentração do íon hidrogênio). Lembre que, a 25°C e 1 atm, as condições ácidas têm pH = 0-7, condições básicas têm pH=7-14 e condições neutras têm pH = 7. A construção destes diagramas, com base em parâmetros termodinâmicos, é descrita em Garrels e Christ (1965; ver a lista de referências ao fim deste capítulo). Utilizando dados termodinâmicos para minerais e fluidos, pode-se calcular os campos de estabilidade para vários minerais.

Um destes diagramas (Fig. 11.18) representa os campos de estabilidade de alguns óxidos e sulfetos de ferro calculados para as condições atmosféricas (25°C, pressão de 1 atm). O grande campo de estabilidade da hematita localiza-se em uma região oxidante (alto Eh) com uma grande variação de valores de pH. Na hematita, Fe_2O_3, todo o ferro está presente no estado oxidado, trivalente (Fe^{+3}). A magnetita, por outro lado, é estável sob condições mais redutoras, com Eh mais baixo. A magnetita, Fe_3O_4, que pode ser reescrita como $FeO{\cdot}Fe_2O_3$, consiste em 1/3 Fe^{+2} e 2/3 Fe^{+3}. Os dois sulfetos, pirita e pirrotita, ocorrem em condições redutoras e em valores de pH entre 4 e 9. Em ambos, o estado de oxidação do ferro é Fe^{+2}. Ao longo dos limites entre os vários campos, dois minerais podem coexistir em equilíbrio. Por exemplo, a hematita e a magnetita podem coexistir sob condições de Eh e pH variáveis (linha *ab*, Fig. 11.18) e realmente, elas ocorrem juntas em formações ferríferas pré-cambrianas. Com base nessa assembleia, pode-se avaliar Eh e pH da bacia sedimentar na qual esses minerais ricos em Fe foram depositados. Diagramas desse tipo são muito úteis para avaliar alguns dos parâmetros físico-químicos atuantes no intemperismo atmosférico e na sedimentação química, bem como na alteração de sedimentos depositados em condições

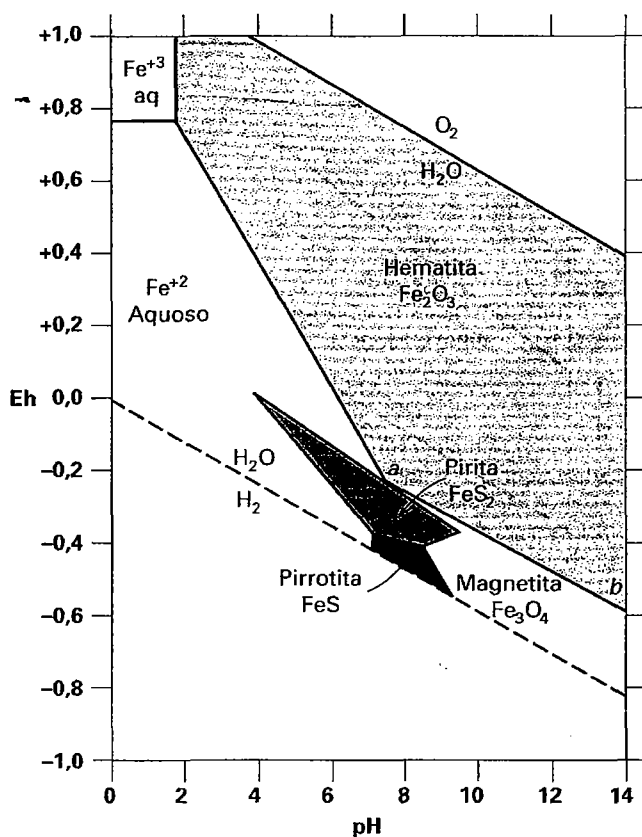



FIGURA 11.18 Campos de estabilidade de óxidos e sulfetos de ferro em água a 25°C e pressão total de 1 atm, com atividade do enxofre total = 10^{-6}. Neste diagrama, o campo da pirrotita é calculado com base na fórmula FeS; a forma mais correta seria $Fe_{1-x}S$ (adaptado de Garrels, R.M. and C.L. Christ.1965. *Solutions, minerals and equlibria.* Freeman, Cooper and Co., São Francisco, Fig. 7.20).

FIGURA 11.19 Campos de estabilidade de óxidos, hidróxido e sulfeto de manganês em água a 25°C e pressão total de 1 atm, com atividade do enxofre total = 10^{-1}. (adaptado de Runnels, D.D., 1962. in H. Schmitt, ed., *Equilibrium diagrams for minerals at low temperatures and pressure.* Geology Club of Harvard, Cambridge, Massachussets, 199).

subaquosas. Os tamanhos dos campos da pirita e da pirrotita dependem da quantidade de enxofre em solução. Se o enxofre fosse mais baixo e o teor de CO_2 alto, haveria, em vez disso, um campo de estabilidade de siderita, $FeCO_3$.

Os campos de estabilidade dos três óxidos de manganês, de um hidróxido de manganês e de um sulfeto de manganês são mostrados na Fig. 11.19 como uma função de Eh-pH. Neste diagrama, o mineral mais fortemente oxidado é estável nos valores mais altos de Eh. A pirolusita, MnO_2, é o óxido natural mais fortemente oxidado, por ter todo o Mn no estado Mn^{+4}. A bixbyita, Mn_2O_3, com todo o Mn no estado Mn^{+3}, é estável em um campo de Eh um pouco menos oxidante. A hausmannita, Mn_3O_4, que pode ser reescrita como $MnO \cdot Mn_2O_3$, contém 1/3 de Mn^{+2} e 2/3 de Mn^{+3}. Como consequência, ela é estável em valores de Eh abaixo da bixbyita. No $Mn(OH)_2$ e no MnS, cujos campos de estabilidade situam-se na porção inferior da escala de Eh, o Mn está presente como Mn^{+2}. Este tipo de diagrama é útil não só para predizer quais minerais de Mn podem precipitar em um sistema rico em Mn nas condições atmosféricas, como também para interpretar as condições de formação de compostos naturais de Mn em formações ferríferas.

Há muitos outros tipos de diagramas de estabilidade que podem ser utilizados para representar assembleias minerais. Os diagramas discutidos neste capítulo são uma pequena amostra dos tipos de diagramas comumente utilizados.

Referências e leituras adicionais

Bohlen, S.R., A. Montana and D.M. Kerrick.1991. Precise determinations of the equilibria kyanite ⇄ sillimanita and kyanite ⇄ andalusite and a revised triple point. *American Mineralogist* 76:677-680.

Bowen, N.L.1913.The melting phenomena of the plagioclase feldspars. *American Journal of Science* 34:577-99.

Bowers, T.S., K.J. Jackson, and H.C. Helgeson.1984. *Equilibrium activity diagrams for coexisting minerals and aqueous solutions at pressure and temperatures up to 5 kb and 600°C.* Springer-Verlag, New York.

Brookins, D.G.1988. *Eh-pH diagrams for geochemistry.* Springer-Verlag, New York.

Chaterjee, N.D. 1991. *Applied mineralogical thermodynamics.* Springer-Verlag, New York.

Chopin, C. 1984. Coesite and pure pyrope of the Western Alps: A first record and some consequences. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 86:107-18.

Denbigh, K. 1981. *The principles of chemical equilibrium.* Quarta edição. Cambridge University Press, New York.

Ehlers, E.G. 1972. *The interpretation of geological phase diagrams.* W.H. Freeman, São Francisco.

Ernst, W.G. 1976. Petrologic phase equilibria. W.H. Freeman, San Francisco.

Garrels, R.M. and C.L. Christ. 1965. *Solutions, minerals and equilibria.* Freeman, Cooper and Co., San Francisco.

Holdaway, M.J. 1971. Stability of andalusite and the aluminum silicate phase diagram. *American Journal of Science* 271:97-131.

Kern, R. and A. Weisbrod. 1967. *Thermodynamics for geologists.* Freeman, Cooper and Co., San Francisco.

Liu, L. and W. A. Basset. 1986. *Elements, oxides, silicates: High-pressure phases with implications for the Earth interior.* Oxford University Press, New York.

Mitchell, R.H.1986. Kimberlites: *Mineralogy, geochemistry and petrology.* Plenum Press, New York.

Nordstrom, D.K. and J.L. Munoz. 1994. *Geochemical Thermodynamics.* 2nd ed. Blackwell Scientific Publications, Inc. Cambridge, Massachussets.

Ottonello, G. 1997. *Principles of geochemistry.* Columbia University Press, New York.

Putnis, A. *Introduction to mineral sciences.* Cambridge University Press, New York.

Ribbe, P.H. 1975. The chemistry, structure and nomenclature of feldspar. *Feldspar Mineralogy, Reviews in Mineralogy 2.* Mineralogical Society of America, Washington, D.C.

Shutong, X.A. I. Okay, J. Shouyuan, A.M.C. Sengör, S. Wen, L. Yican and J. Laili. 1992. Diamond from the Dabie Shan metamorphic rocks and its implication for tectonic setting. *Science* 256:80-82.

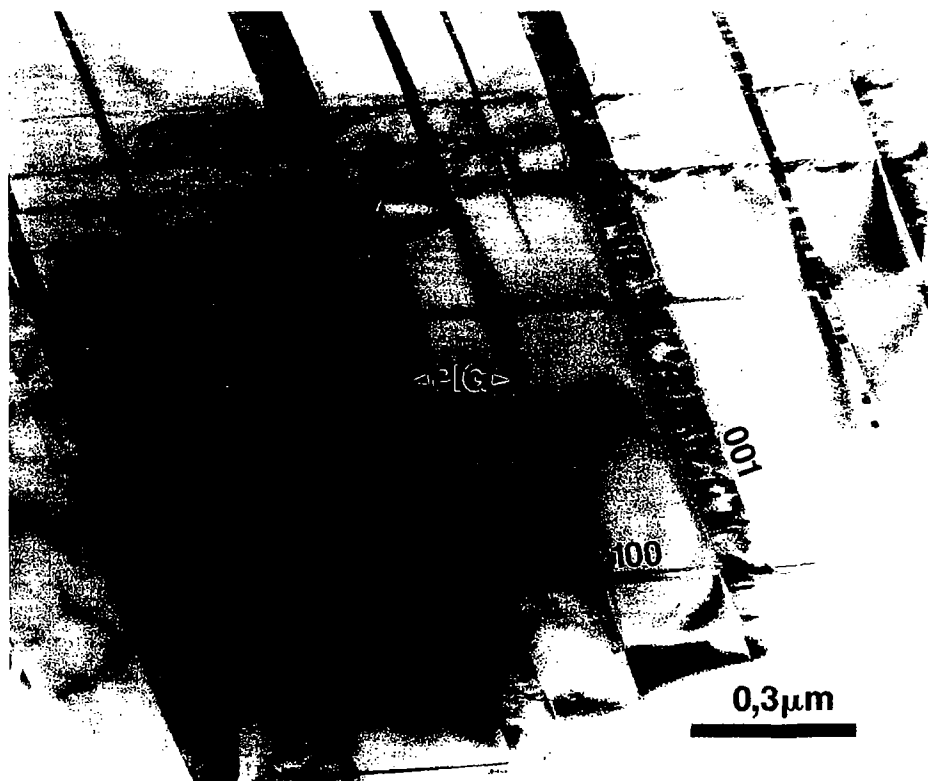
Silica: physical behaviour, geochemistry and material applications. 1994. Editado por P.J. Heaney, C.T. Prewitt and G.V. Gibbs. Reviews in Mineralogy 29, Mineralogical Society of America, Washington, D.C.

Smith, J.V. and W.L. Brown. 1988. *Feldspar Minerals. Vol. I, Crystal structures, physical, chemical and microtextural properties.* Springer-Verlag, New York.

Ultrahigh-pressure mineralogy: *Physics and chemistry of the Earth's deep interior.* 1998. Editado por R.J. Hemley. Reviews in Mineralogy 34, Mineralogical Society of America, Washington, D.C.

CAPÍTULO

12

Processos Pós-cristalização em Minerais

Textura de exsolução em um piroxênio como mostrado por microscópio eletrônico de transmissão (TEM ou MET). A matriz (os blocos oblíquos, homogêneos, de cor clara) é constituída de augita (piroxênio monoclínico com grupos espaciais $C^{2/c}$) e as lamelas mosqueadas são constituídas de pigeonita (piroxênio monoclínico com grupo espacial $P^2{}_{1/c}$). Subsequente à cristalização a partir de uma fusão, já no estado sólido (a uma temperatura de cerca de 1.100°C), nenhuma destas texturas existia. O cristal inteiro nesta temperatura era homogêneo sem um padrão de grade. Esta textura desenvolveu-se a cerca de 950°C como resultado de exsolução (um processo envolvendo difusão) no estado sólido. Este é parte de um meteorito rico em silicatos (de composição basáltica), denominado Zagami, cuja queda foi observada em 3 de outubro, 1962, em Zagami Rock, Nigéria. A escala está em micrômetros, μm. (Brealey, A.J. 1991. Subsolidus microstructures and cooling history of pyroxenes in the Zagami Shergottite, Abstract, Lunar and planetary science *XXII, Houston, Texas, 135-137. Fotografia cortesia de Adrian Brearley, Universidade do Novo México, Albuquerque.)*

Subsequente ao crescimento do cristal, podem ocorrer processos dinâmicos que alterem minerais formados previamente. Em resposta a mudanças nas condições externas, tais como temperatura, pressão ou ambiente químico, o mineral original estável pode passar por transformações no estado sólido. Em alguns minerais, autoirradiação destrói sua estrutura periódica. Estes processos pós-cristalização refletem condições recentemente impostas. Este capítulo focaliza tais processos, suas causas naturais e o uso dessas feições na interpretação da história geológica de um mineral.

Um importante objetivo no estudo de minerais é a dedução dos processos que eles experimentaram como resultado do seu passado geológico. Tais processos podem ter envolvido mudanças em temperatura e pressão, ou ambos, bem como em seus ambientes químicos. Por exemplo, na discussão de solução sólida em minerais (no Capítulo 5), destacou-se que um aumento de temperatura comumente leva a um aumento na extensão da solução sólida. De modo inverso, uma diminuição em temperatura aplicada a uma estrutura cristalina pode reduzir a extensão da solução sólida que uma estrutura pode tolerar. Isso pode levar a um processo no qual minerais homogêneos separam-se em domínios (ou regiões) diferentes em composição do mineral original homogêneo. Embora quase todos os minerais mostrem estrutura atômica altamente ordenada, alguns, devido à "autoirradiação" interna ou irradiação externa por elementos radioativos, tornam-se parcial ou totalmente amorfos. Estas mudanças pós-cristalização serão discutidas a seguir.

Reações polimórficas

Alguns compostos químicos podem existir em mais de um arranjo estrutural ou atômico, mesmo que sua composição química não mude.

A habilidade de uma substância química específica ocorrer com mais de um tipo de estrutura (como função de mudanças na temperatura, na pressão ou em ambos) é conhecida como **polimorfismo** (da palavra grega "muitas formas"). As várias estruturas de tal elemento ou composto químico são conhecidos de **polimorfos**.

Exemplos de minerais e seus polimorfos incluem diamante e grafita, ambos constituídos de C, sillimanita-andaluzita-cianita, que são compostos de Al_2SiO_5 e diversos outros apresentados na Tabela 12.1. Os campos de estabilidade de polimorfos podem ser delineados em diagramas *P-T*, que podem ser usados para decifrar as condições nas quais eles se formaram. As regiões de estabilidade de vários polimorfos, em termos de temperatura (*T*) e pressão (*P*), para os sistemas químicos SiO_2 e H_2O são ilustrados na Fig. 12.1. (A Fig. 11.4 mostra diagramas adicionais para outros sistemas polimórficos.)

A razão pela qual uma composição química constante pode ter diferentes arranjos estruturais é a tendência da estrutura cristalina de minimizar sua energia interna. Algumas configurações representam maior (ou menor) energia (*E*) interna (estrutural) que outras. A energia relativa de um polimorfo específico é função de temperatura, pressão ou ambos. Uma maior energia interna, como uma função de aumento de temperatura, é causada por frequências maiores de vibração atômica. Em alguns casos, existem diferenças abruptas nos níveis de energia interna relativa de diferentes polimorfos em função da temperatura (Fig. 12.2a). Na Fig. 12.2a, os polimorfos são representados por três estruturas completamente diferentes uma da outra e há uma discreta variação de energia quando se vai de uma forma para a outra. Em contraste, o comportamento apresentado na Fig. 12.2b mostra um aumento contínuo na energia interna ao ir de uma forma para a próxima, como função de aumento de temperatura. Pressão também pode ser uma força ativadora principal em transformações polimórficas. O aumento de pressão favorece o desenvolvimento de arranjos estruturais que resultem em um aumento de densidade de empacotamento atômico [como refletido no aumento de densidade (*D*), ou densidade relativa (**d**)], e uma diminuição no volume molar (veja Capítulo 2). Isso é mostrado na Fig. 12.2c, onde

TABELA 12.1 Exemplos de minerais polimórficos

Composição	Nome do mineral	Sistema cristalino e grupo espacial	Dureza	Densidade relativa
C	Diamante	Isométrico – $Fd3m$	10	3,52
	Grafita	Hexagonal – $P6_3/mmc$	1	2,23
FeS_2	Pirita	Isométrico – $Pa3$	6	5,02
	Marcassita	Ortorrômbico – $Pnnm$	6	4,89
$CaCO_3$	Calcita	Romboédrico – $R\bar{3}c$	3	2,71
	Aragonita	Ortorrômbico – $Pnam$	3½	2,94
SiO_2	Baixo quartzo	Hexagonal – $P3_121$		2,65
	Alto quartzo	Hexagonal – $P6_222$	7	2,53
	Alta tridimita	Hexagonal – $P6_3/mmc$	7	2,20
	Baixa tridimita	Ortorrômbico – $C222_1$	6½	2,26
	Alta cristobalita	Isométrico – $Fd3m$	7½	2,20
	Baixa cristobalita	Tetragonal – $P4_12_12$		2,32
	Coesita	Monoclínico – $C2/c$		3,01
	Stishovita	Tetragonal – $P4_2/mnm$		4,30

Notação de sistemas cristalinos e grupos espaciais estão discutidos nos Capítulos 6 e 7, respectivamente.

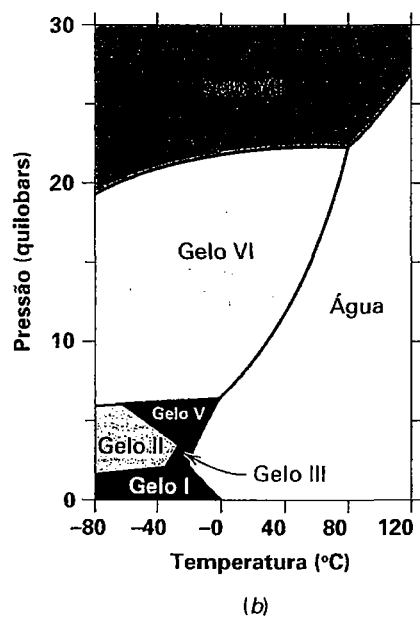
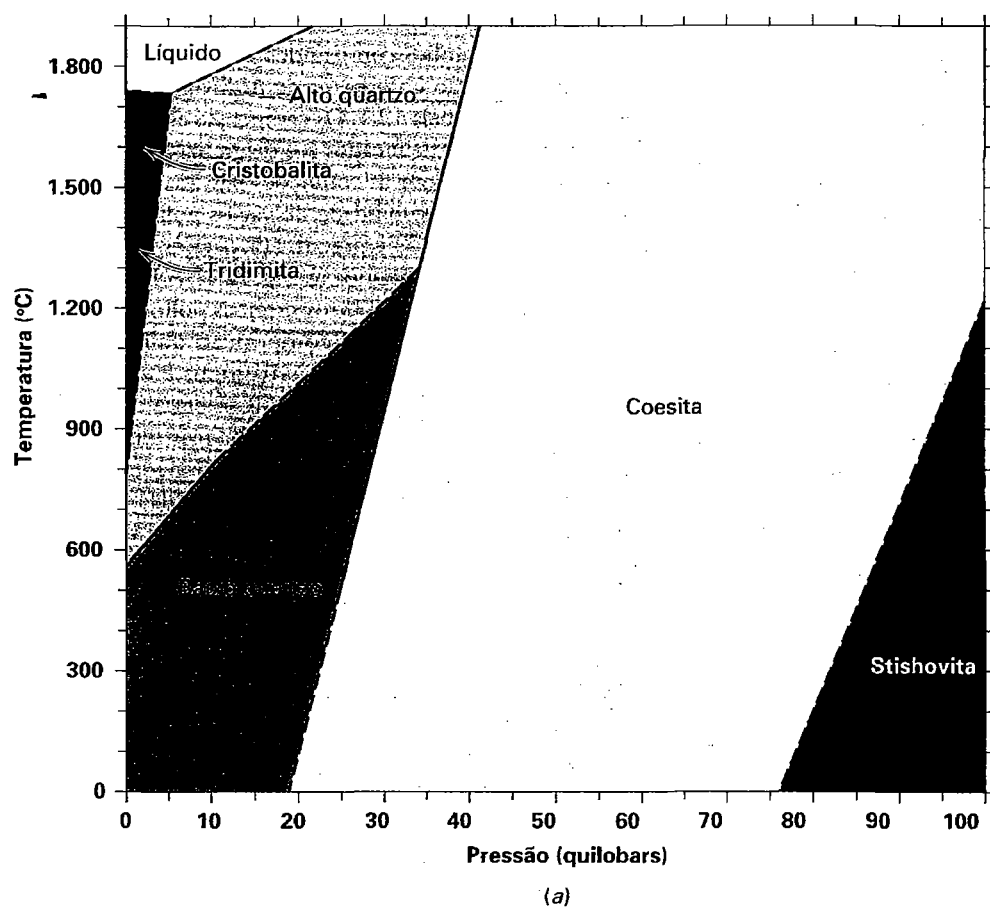



FIGURA 12.1 (a) Relações de estabilidade dos polimorfos de SiO_2. A pressão está expressa em quilobars (kb) = 1.000 bars, *onde 1 bar = 0,987 atmosfera.* (b) Diagrama *P-T* para H_2O. *Seis tipos polimórficos de* gelo são indicados por I, II, III, V, VI e VII. (segundo Bridgman, P.W., 1935. *Journal of Chemical Physics* 5: 965, e *Phase Diagrams for Ceramists*, copyright 1964 da American Ceramic Society.)

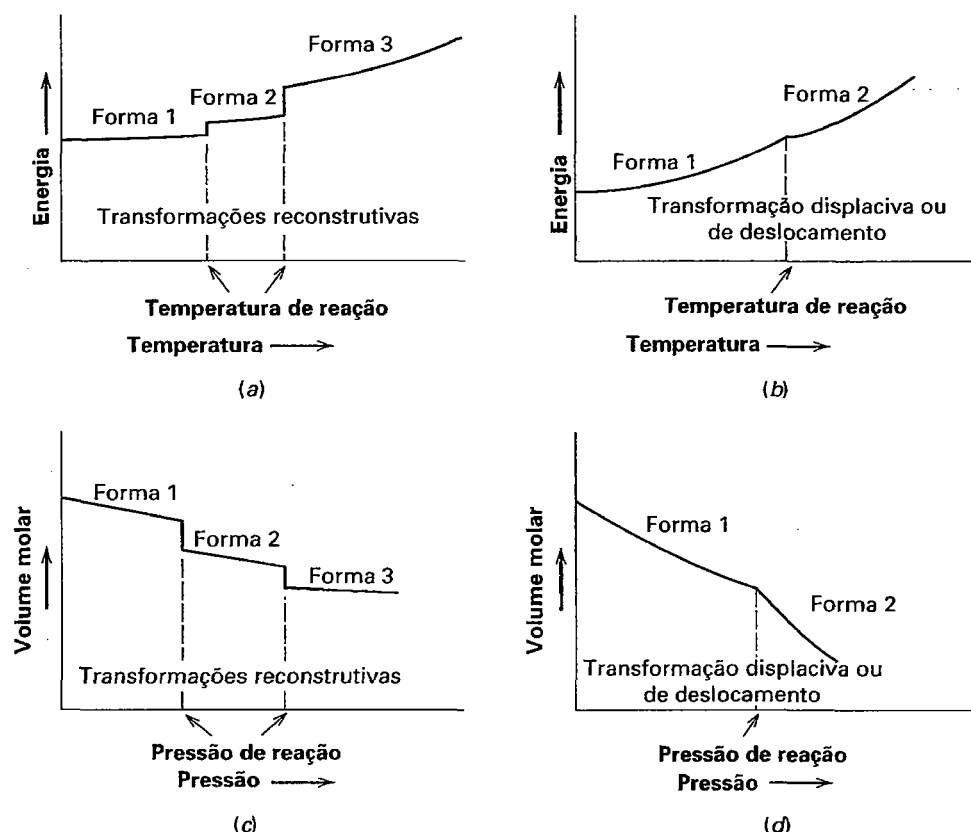



FIGURA 12.2 Variação na energia interna (*E*) como uma função da temperatura para (a) três polimorfos reconstrutivos e (b) duas formas polimórficas displacivas. (Adaptado de Buerger M.J., 1961. Polymorphism and phase transformations, *Fortschritte Mineralogie* 39:9-14.) (c) Variações de volume molar como uma função da pressão para três polimorfos reconstrutivos e (d) para duas formas polimórficas displacivas.

existem descontinuidades abruptas nos valores de volume molar de três tipos estruturais diferentes; na Fig. 12.2d, entretanto, não existem descontinuidades, mas as "rampas" dos volumes molares são descontínuas.

Três tipos principais de mecanismos são reconhecidos pelos quais um polimorfo de um mineral transforma-se no outro: *polimorfismo reconstrutivo, displacivo e de ordem-desordem.* (Cada um deles é ilustrado com animações no módulo I do CD-ROM sob o título "Polymorphism".)

Polimorfismo reconstrutivo

Uma reação polimórfica **reconstrutiva** envolve a quebra das ligações atômicas e a reunião das unidades estruturais em um arranjo diferente (Fig. 12.3). Este tipo de transformação requer uma grande quantidade de energia, não é diretamente revertida e ocorre lentamente. Assim, um polimorfo pode existir de forma metaestável no campo de estabilidade do outro. Um exemplo de uma reação polimórfica reconstrutiva envolve a mudança de tridimita ou cristobalita para baixo-quartzo. Todos são polimorfos de SiO_2. A cristobalita e a tridimita são formadas em altas temperaturas e em pressões relativamente baixas (Fig. 12.1a), tais como em fluxos de lavas ricas em SiO_2. Sua origem em alta temperatura é manifestada pelo seu valor de densidade relativa (variando de 2,20 a 2,32 g/cm^3), que é muito mais baixo do que aquele de outros polimorfos de SiO_2 (Tabela 12.1). Uma alta energia de ativação é necessária para quebrar as ligações e transformar a estrutura SiO_2 de cristobalita (ou tridimita) em um arranjo de estrutura de baixo quartzo. Embora cristobalita e tridimita sejam metaestáveis sob condições atmosféricas, ambos ainda estão presentes em abundância em fluxos de lava terrestres muito antigos bem como em rochas lunares pré-cambrianas.

A persistência de minerais metaestáveis atesta o fato de que alta energia é requerida para ativar a transformação polimórfica reconstrutiva. Coesita e stishovita são formas de SiO_2 estáveis em pressões altas a muito altas (Fig. 12.1a) e ocorrem em crateras de impacto de meteoritos, tais como a Cratera do Meteoro no Arizona, EUA. A coesita também é encontrada em kimberlitos, rochas de alta pressão hospedeiras de diamante que originam-se nas porções superiores do manto da Terra. Polimorfos de SiO_2 de alta pressão são mais densamente empacotados e tem uma densidade relativa mais alta do que a das outras formas de SiO_2 (Tabela 12.1). Em um nível atômico, a stishovita é empacotada de modo notavelmente denso para uma estrutura silicática; aqui, o Si está em coordenação 6-fold (octaédrica), enquanto todos os outros polimorfos de SiO_2 contêm Si em coordenação tetraédrica.

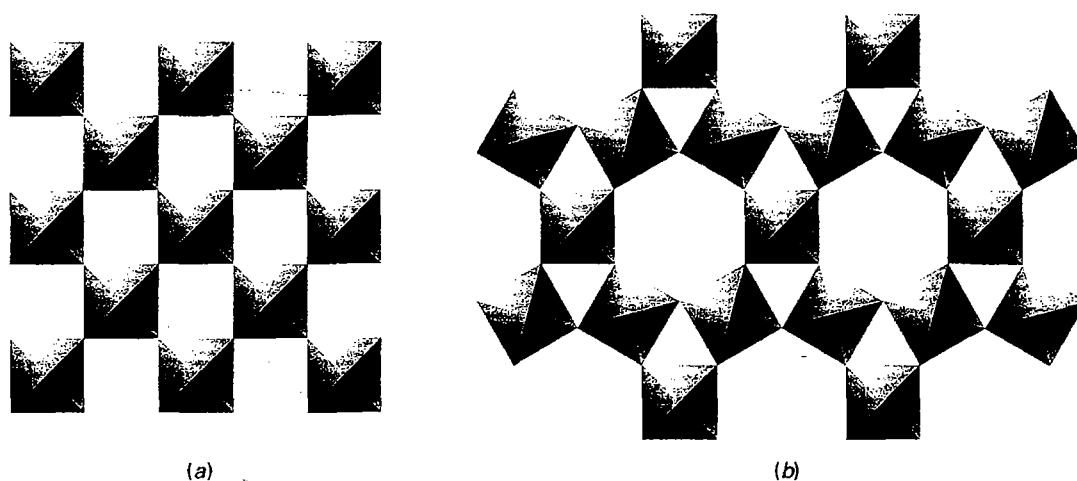



FIGURA 12.3 Representação esquemática de polimorfismo reconstrutivo. A transformação de uma estrutura hipotética (a) feita de poliedros de coordenação octaédrica para (b) requer a quebra de ligações e completo rearranjo de unidades octaédricas. (Adaptado de Buerger, M.J., 1961. Polymorphism and phase transformations, *Forschritte Mineralogie* 39:9-14.)

Os três polimorfos reconstrutivos de Al_2SiO_5 (cianita, sillimanita e andaluzita) refletem mudanças em números de coordenação de um dos elementos químicos na fórmula. Como discutido no Capítulo 11, um Al na fórmula estrutural de cada polimorfo está na coordenação octaédrica enquanto a coordenação do outro Al é variável (4-, 5- ou 6-fold) e determina qual polimorfo é formado. Como a energia requerida para a transformação de um para outro desses três polimorfos de Al_2SiO_5 é alta, rochas na crosta da Terra comumente contêm mais de um polimorfo de Al_2SiO_5.

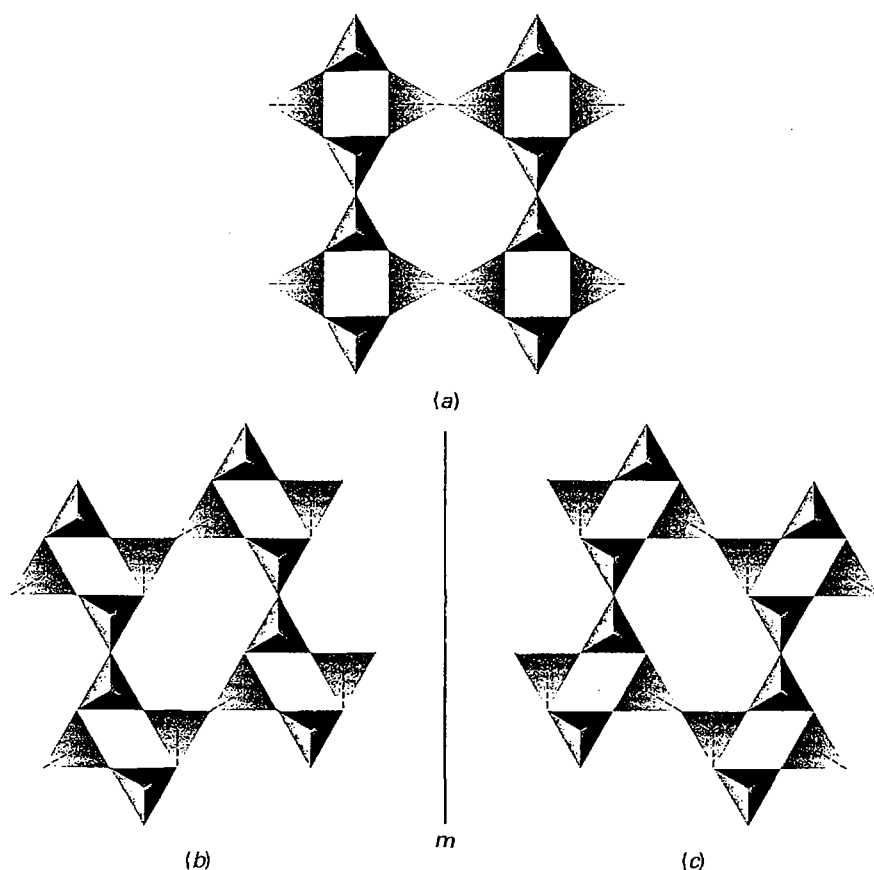



FIGURA 12.4 Representação esquemática de polimorfismo displacivo. (a) Estrutura hipotética consistindo em um retículo infinito de tetraedros. Ela é representada como um arranjo atômico razoavelmente aberto com simetria relativamente alta. Esta seria a forma polimórfica de alta temperatura. (b) O mesmo retículo infinito de tetraedros como mostrado em (a), mas em um arranjo menos simétrico, um tanto deformado. Esta representa um polimorfo de mais baixa temperatura. As duas estruturas opostamente deformados são as imagens especulares uma da outra, com *m* representando o espelho.

A importância da variável de regime de pressão na formação de polimorfos reconstrutivos também é vista na Fig. 12.1b. A estabilidade de vários polimorfos de gelo são fortemente dependentes da pressão aplicada ao sistema H_2O. As diferenças entre as estruturas de polimorfos de C, FeS_2 e $CaCO_3$ (Tabela 12.1) são tais que um amplo retrabalhamento e rearranjo da estrutura é requerido para a transformação.

Polimorfismo displacivo

Em uma transformação polimórfica **displaciva**, apenas um leve deslocamento de átomos (ou íons) e reajuste dos ângulos de ligações ("dobramento") entre os íons é necessário. A estrutura em geral permanece completamente intacta e nenhuma ligação entre os íons é quebrada de modo que apenas uma pequena quantidade de energia é requerida. Este tipo de transformação ocorre instantaneamente e é de fácil reversão, isto é, um polimorfo pode ser facilmente transformado em outro e vice-versa.

A Fig. 12.4a é uma representação esquemática de uma possível estrutura de tetraedros (com simetria relativamente alta) deformada para produzir dois arranjos estruturais com menor simetria. Estes polimorfos podem ser relacionados por um elemento de simetria, tal como um plano de macla (um plano especular) como mostrado na Fig. 12.4b. Uma transformação displaciva similar acontece quando a forma alto quartzo de SiO_2 é resfriada abaixo de 573°C (em pressão atmosférica; veja também Fig. 12.1a) e instantaneamente rearranja sua estrutura para a de baixo quartzo. A diferença entre as duas formas de quartzo é expressa pelos seus grupos espaciais (alto quartzo, $P6_222$; baixo quartzo $P3_221$; para discussão dos grupos espaciais, veja Capítulos 7 e 9) e mostrado em uma

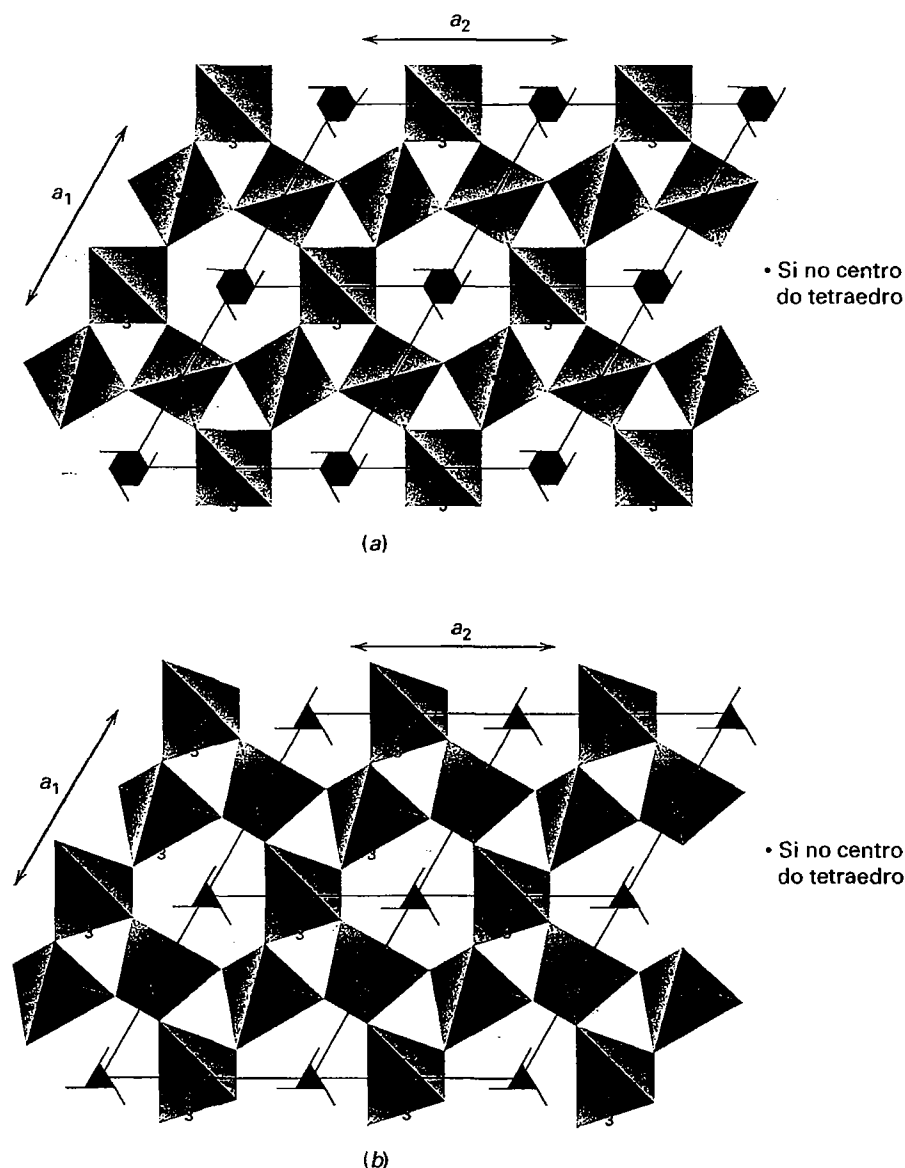



FIGURA 12.5 (a) Projeção da estrutura de tetraedros de SiO_2 de alto quartzo em (0001). Quatro celas unitárias e as localizações de 6-fold eixos de rotação (6_2) são apresentadas. Alturas fracionárias representam localizações de centros de (Si) do tetraedro. (b) Projeção da estrutura de tetraedros de SiO_2 de baixo quartzo em (0001). Quatro celas unitárias e suas localizações em eixos ternários (3_2) são apresentadas. Alturas fracionárias representam localizações de centros de (Si) tetraedros. Estas duas figuras ilustram uma transformação displaciva.

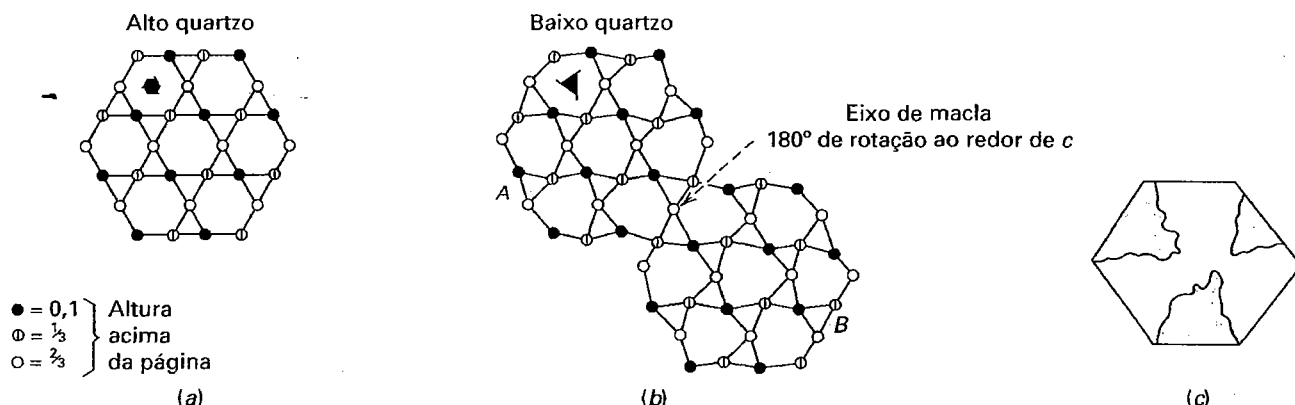



FIGURA 12.6 (a) Distribuição de átomos de silício em alto quartzo. As posições atômicas são dadas em termos de terços abaixo acima da página. (b) Uma parte da estrutura do baixo quartzo (*A*) maclada em relação a outra parte (*B*) por um eixo de rotação de 180° perpendicular à página. Note a presença de eixos de rotação ternários em vez de eixos de rotação senário como em alto quartzo. (c) Distribuição ternária de setores de baixo quartzo maclada de acordo com a Lei do Delfinado. As superfícies de composição são geralmente irregulares. Este tipo de macla é visível apenas em seções basais de baixo quartzo serradas e atacadas por ácido.

projeção basal das estruturas de SiO_2 para as duas formas (Fig. 12.5). O arranjo estrutural na forma de baixa temperatura é levemente menos simétrico e um pouco mais denso do que na forma de alta temperatura. A transição do alto quartzo para o baixo quartzo é resultado do dobramento ou da rotação das ligações atômicas da estrutura original do alto quartzo.

Como a forma de alta temperatura de quartzo (alto quartzo) mostra uma simetria mais alta (A_6) do que a forma de baixa temperatura (A_3), a transição de alto para baixo quartzo pode resultar em maclamento. Estas *maclas de transformação* registram a transformação displaciva. Elas são conhecidas como *maclas do Delfinado* (Fig. 12.6) e representam uma expressão megascópica da presença de unidades de estrutura observadas e invertidas em um cristal de baixo quartzo (veja discussão subsequente intitulada "Maclas Secundárias").

Polimorfismo de ordem-desordem

Um terceiro tipo de polimorfismo é chamado de **transformação de ordem-desordem**. Recorde que *ordem perfeita* em uma estrutura mineral ocorre apenas no zero absoluto (0 Kelvin = −273,15°C). Um aumento de temperatura perturba uma estrutura perfeitamente ordenada, até que em alta temperatura, uma estrutura totalmente desordenada (aleatória) pode ocorrer (Fig. 12.7). De tal modo, não existe um ponto de transição definido entre ordem perfeita e desordem completa; existe um contínuo de estados estruturais.

Em um cristal perfeitamente ordenado, os átomos são localizados em sítios cristalográficos específicos da estrutura. Em altas temperaturas, próximas, mas abaixo do ponto de fusão de um mineral, átomos (ou íons) tendem a tornar-se desordenados. Resfriamento lento de tal mineral de alta temperatura permite aos íons aleatórios (em altas temperaturas) selecionar sítios específicos na estrutura e tornar-se mais ordenado enquanto a temperatura diminui. Assim, um mineral pode existir em vários estados de desordem, dos quais um estado totalmente desordenado e um perfeitamente ordenado são as duas condições extremas. A Fig. 12.8a é uma ilustração qualitativa de vários graus de desordem.

Uma exposição mais quantitativa de ordem-desordem é apresentada na Fig. 12.8b. Ela mostra uma composição mineral *AB* contendo 50% de *A* e 50% de *B*, com *A* e *B* (ambos esferas) ocupando dois sítios distintos. Em um estado completamente ordenado, átomos de *A* são arranjados em uma repetição regular em relação aos átomos *B* (Fig. 12.8b-I). Os átomos *A* estão sempre em sítio estrutural 1 e os átomos *B* em sítio estrutural 2. Dois exemplos de estados desordenados intermediários para arranjos atômicos desse mineral são apre-

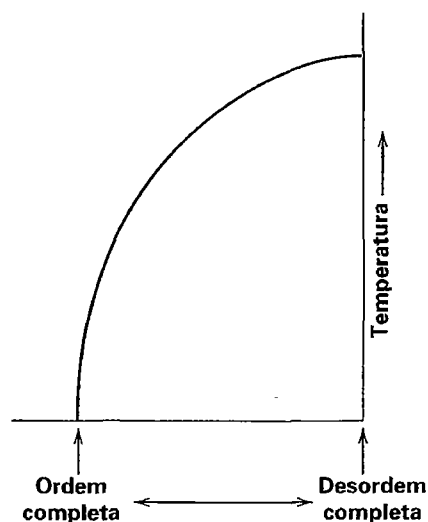



FIGURA 12.7 Relação entre o ordenamento estrutural e a temperatura. Quanto mais alta a temperatura, mais desordenada é a distribuição de átomos em sítios estruturais específicos. Isto se aplicaria, por exemplo, para a distribuição de Al^{+3} *versus* Si^{+4} entre sítios estruturais de coordenação tetraédrica na estrutura do feldspato (veja Fig. 12.9).

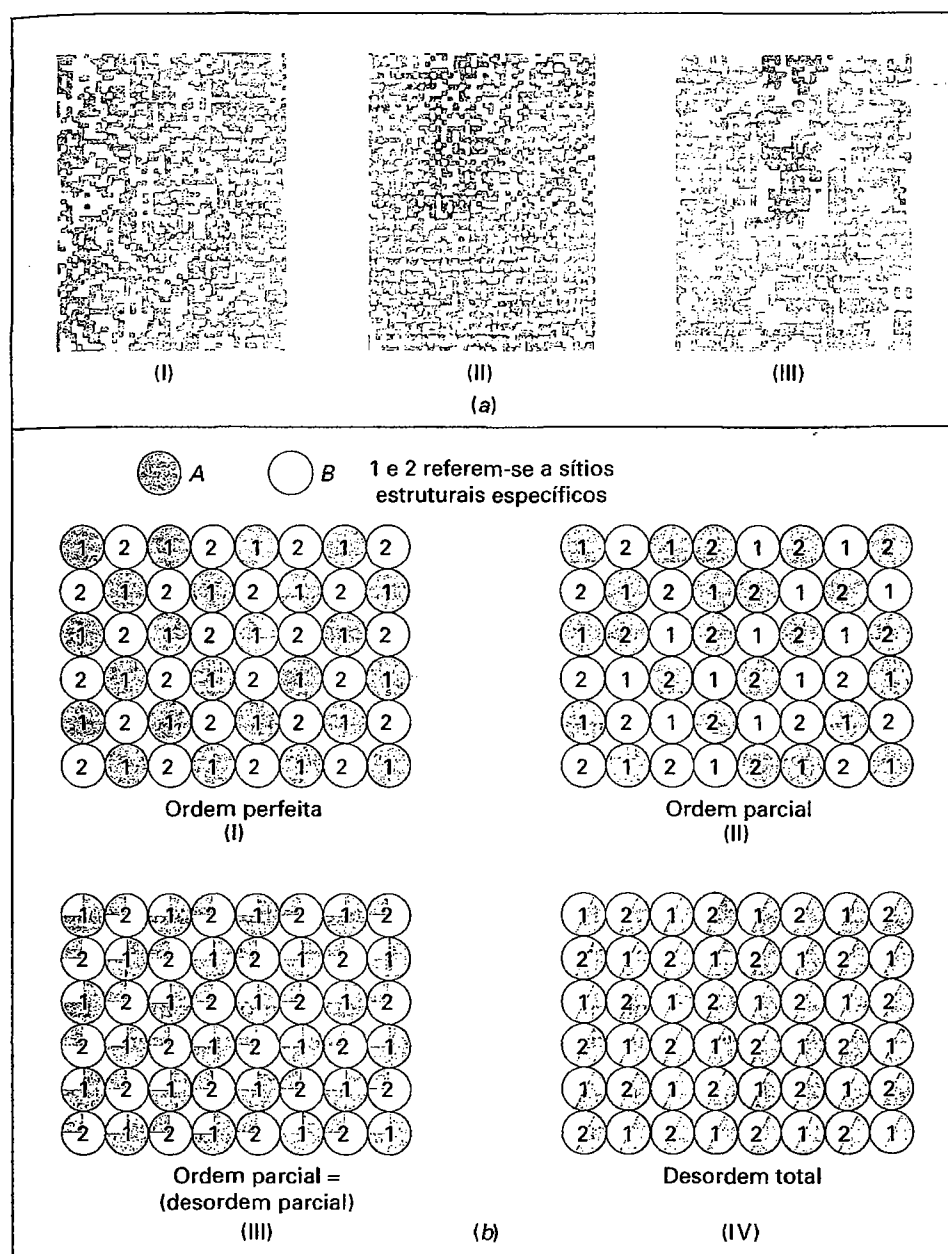



FIGURA 12.8 (a) Padrões de distribuição de quadrados pretos e brancos. I: estatisticamente aleatório; II: um pouco menos aleatório, rumo ao padrão tabuleiro de xadrez; III: mais ordenado, com segregações de domínios maiores pretos e brancos. O sombreamento representa percentual de ocupação por um constituinte. (De Laves, F. reproduzido em C. W. Correns, 1967. *Introduction to mineralogy*. Springer-Verlag New York, 92. Referência original para Laves não pôde ser localizada.) (b) Ilustração esquemática de polimorfismo ordem-desordem em liga *AB* (veja o texto para explicação).

sentados nas Figs. 12.8b-II e III. Aqui, as distribuições não são completamente ordenadas, mas também não são aleatórias. Na Fig. 12.7b-II, a razão *A*:*B* é ainda 1:1, mas os átomos *A* e *B* estão em um arranjo particularmente desordenado. Na Fig. 12.8b-III, a cada quatro sítios Nº 1, três sítios são ocupados por *A* (em média) e um sítio é ocupado por *B* (em média). O contrário vale para o sítio Nº 2. Em outras palavras, a razão provável para o sítio 1 ser ocupado por átomos *A* em vez de *B* é de 3:1 (na Fig. 12.8b-III). Um estado de desordem total para o mineral *AB* é mostrado esquematicamente na Fig. 12.8b-IV. Desordem total, em uma escala atômica, implica igual probabilidade de encontrar tanto *A* ou *B* em um sítio específico de uma estrutura (como mostrado pelo sombreamento de metade das esferas). Em outras palavras, a probabilidade de um dado sítio atômico ser ocupado por um tipo de átomo em vez de outro é igual a 1. Isso significa que, para uma representação gráfica, como na Fig. 12.8b-IV, cada posição atômica é indicada como representando ocupação tanto por *A* quanto por *B* (em um sentido estatístico).

Um exemplo de polimorfismo de ordem-desordem em um mineral é mostrado pelo feldspato potássico ($KAlSi_3O_8$). Essa estrutura tem quatro sítios tetraédricos entre os quais Al e Si são distribuídos. Al ocupa uma posição estrutural idêntica com e substituindo Si no mineral. A forma de alta temperatura, sanidina, mostra uma distribuição desordenada de Al na estrutura do aluminossilicato. Isto é, existe uma probabilidade igual de encontrar o Al em qualquer dos quatro sítios tetraédricos (Fig. 12.9a). Em contraste, a forma de baixa temperatura, microclínio, mostra uma distribuição ordenada de Al no arcabouço de aluminossilicato. Aqui, existe 100% de probabi-

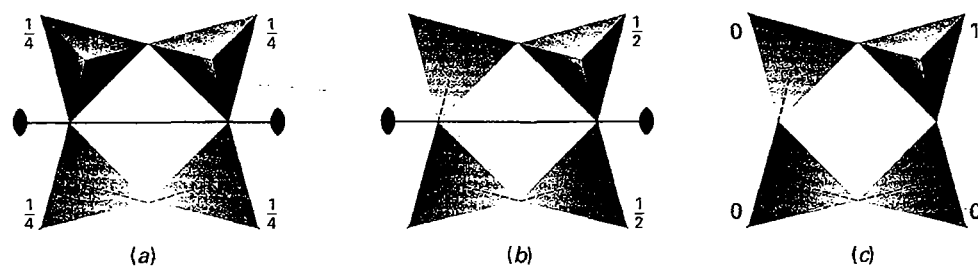



FIGURA 12.9 Representação esquemática de ordem-desordem de Al^{+3} e Si^{+4} em quatro tetraedros ligados que podem ser parte de um arcabouço estrutural de tetraedros (a composição do anel é $AlSi_3O_8$.) (a) A probabilidade de achar Al^{+3} é igual para todos os quatro tetraedros, isto é, ¼ Al está estatisticamente distribuído pelos quatro sítios tetraédricos (*desordem total*). Isso é compatível com um eixo de rotação binário como mostrado. (b) A distribuição Al-Si é tal que cada um de dois tetraedros (em média) contém ¼ Al, enquanto os outros dois tetraedros contém Si apenas. Esta *ordem parcial* é ainda compatível com simetria do eixo de rotação binário. (c) Todo o Al (um Al^{+3} por anel) é *concentrado em um tetraedro. Este é um estado de ordem completa. O anel agora perdeu a simetria* de rotação binária.

lidade de achar Al em um único dos quatro sítios tetraédricos (Fig. 12.9c). Estados de ordenação intermediária (também conhecidos como desordem intermediária) estão presentes entre aquele de alta temperatura (sanidina) e de baixa temperatura (microclínio) (Fig. 12.9b). Este tipo de transformação requer pouca energia e uma estrutura mais ordenada tende a ser mais estável (menos energética) a baixa temperatura.

Politipismo

Um tipo especial de polimorfismo, conhecido como *politipismo*, ocorre quando dois polimorfos diferem apenas no empilhamento de camadas ou folhas idênticas. Como consequência, as dimensões das celas unitárias paralelas às folhas serão idênticas nos dois politipos. Todavia, o espaçamento atômico entre as folhas (camadas) será múltiplo ou submúltiplo da dimensão da cela unitária.

Politipismo é uma feição bem conhecida de SiC, ZnS, das micas e outros filossilicatos. A única diferença entre esfalerita, ZnS, e seu polimorfo wurtzita, ZnS, é que os átomos de S na esfalerita estão em arranjos densamente empacotados cúbicos, enquanto na wurtzita eles estão em arranjos densamente empacotados hexagonais. Todavia, a wurzita mostra extenso politipismo como refletido na dimensão *c* da cela unitária (a "espessura" da camada básica ZnS é 3,12 Å). Exemplos de politipos de wurzita e suas dimensões *c* da cela unitária são 4*H*, 12,46 Å; 6*H*, 18,73 Å; 8*H*, 24,96 Å; 10*H*, 31,20 Å (*H* refere-se a uma cela unitária hexagonal). As várias dimensões em ângstron mostram múltiplos de uma unidade básica ao longo do eixo *c*.

Micas e outros silicatos em camadas consistem em folhas de tetraedros de sílica que se estendem infinitamente [de composição $Si_2O_5(OH)$] e são empilhados de várias formas ao longo do eixo *c*. A simetria inerente de tais folhas é monoclínica. Por causa da simetria hexagonal ao redor do grupo (OH) na vista em plano das folhas de tetraedros de $Si_2O_5(OH)$, existem seis direções alternativas (Fig. 12.10a) nas quais as folhas de $Si_2O_5(OH)$ podem ser empilhadas. Essas seis direções podem ser representadas por três vetores (1, 2 e 3 e as direções negativas opostas $\bar{1}$, $\bar{2}$ e $\bar{3}$) a 120° uma da outra. Se o empilhamento de folhas de $Si_2O_5(OH)$ é sempre na mesma direção (Fig. 12.10b), a estrutura resultante terá simetria monoclínica, isso é referido como o politipo 1*M* (*M* = monoclínico) com sequência de empilhamento [1, 1, 1,...]. Se a sequência de empilhamento de camadas de $Si_2O_5(OH)$ consistem na alternância de direções 1 e $\bar{1}$ (em direções opostas ao longo do mesmo vetor), resulta uma estrutura que é melhor descrita como ortorrômbica. Esta sequência de empilhamento pode ser descrita como [1, $\bar{1}$, 1, $\bar{1}$,...] e o politipo é conhecido como 2*O* (*O* = ortorrômbico). Se a sequência de empilhamento consiste em dois vetores a 60° entre cada um, [1, $\bar{2}$, 1, $\bar{2}$,...], resulta outro politipo monoclínico, conhecido como $2M_1$ (Fig. 12.10c). Quando o empilhamento ocorre ao longo de três vetores, tal como em [1, 2, 3,...], resulta um politipo trigonal, 3*T* (*T* = trigonal). (Animações amplas que ilustram estes vários empilhamentos de politipos são encontradas no módulo I do CD-ROM sob o título "Polytypism".)

A Tabela 12.2 lista a sequência de empilhamento, seus ângulos de rotação, o número de repetições de camadas e a distância de repetição resultante (ao longo do eixo vertical *c*), bem como o símbolo do politipo para seis diferentes arranjos de empilhamento para filossilicatos. Um politipo é representado pelo ***símbolo de estrutura Ramsdell*** consistindo em um número para indicar o número de camadas na unidade de repetição ao longo do eixo vertical (*c*) e letras para designar a simetria resultante (*M* = monoclínico, *O* = ortorrômbico, *T* = trigonal e *H* = hexagonal). Índices 1 e 2 são usados para diferenciar estruturas que tenham a mesma unidade de repetição e simetria.

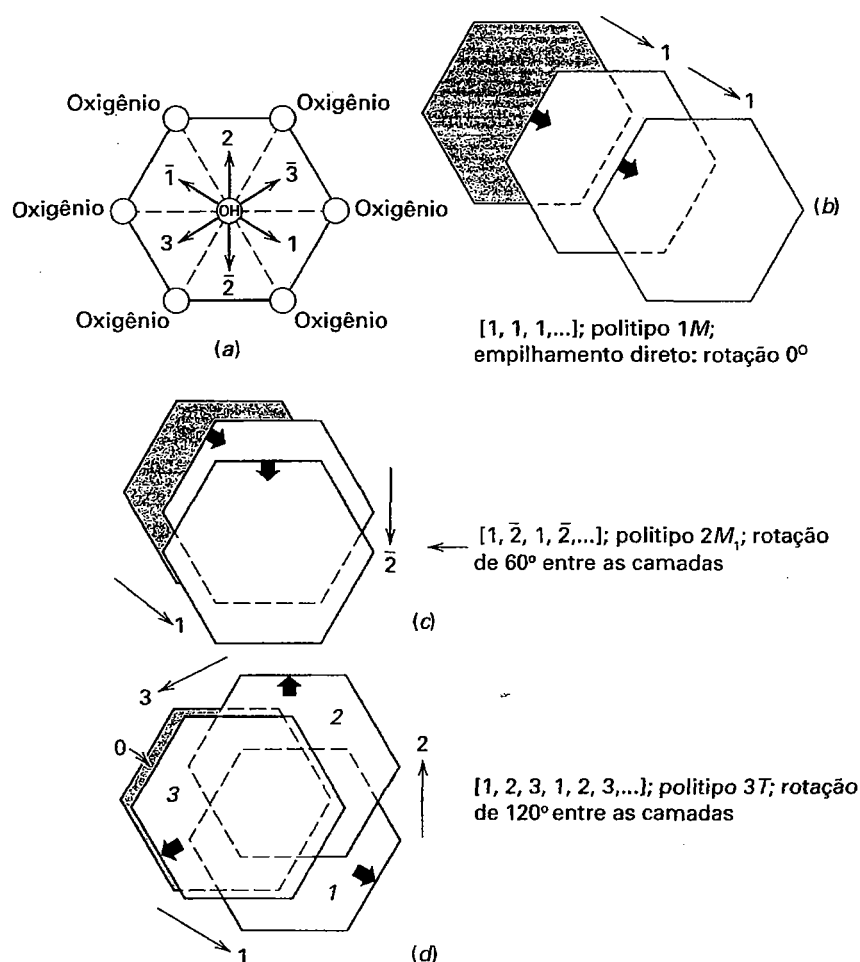



FIGURA 12.10 Ilustração esquemática de alguns possíveis polimorfos de empilhamento (politipos) em mica. (a) Três direções vetoriais para possível locação do grupo (OH) em uma folha de $Si_2O_5(OH)$ que é empilhada acima ou abaixo do anel hexagonal mostrado. (b) Empilhamento de folhas de $Si_2O_5(OH)$ na mesma direção. (c) Empilhamento em duas direções a 60° uma da outra. (d) Empilhamento em três direções a 120° uma da outra. Aqui, a folha 3 deve encontrar-se diretamente sobre a folha 0, mas é deslocada levemente para propósitos ilustrativos.

Maclas secundárias

Macla também pode formar-se minerais no estado sólido depois que o crescimento do cristal está completo (veja o processo de geminação discutido no Capítulo 10). **Macla de transformação** surge quando um cristal formado a alta temperatura é resfriado e, subsequentemente, rearranja sua estrutura para uma simetria diferente daquela da forma de alta temperatura (como em uma transição polimórfica). Por exemplo, se alto quartzo é resfriado abaixo de 573°C, ele se transforma

TABELA 12.2 Aspectos de empilhamento em filossilicatos; a dimensão vertical de uma camada em tais estruturas em aproximadamente 10Å

Sequência de empilhamento	[1, 1]	[1, $\bar{2}$]	[1, 2]	[1, $\bar{1}$]	[1, 2, 3]	[1, $\bar{3}$, 2, $\bar{1}$, 3, $\bar{2}$]
Rotação da camada	0°	60°	120°	180°	120°	60°
Número de camadas na repetição final	1	2	2	2	3	6
Espessura da camada original	10 Å	10 Å	10 Å	10 Å	10 Å	10 Å
Distância de repetição final	10 Å	20 Å	20 Å	20 Å	30 Å	60 Å
Símbolo Ramsdell para politipo	1*M*	$2M_1$	$2M_2$	2*O*	3*T*	6*H*

Baseado na Figura 6 em Hollocher, K., 1997. Building crystal structures ball models using pre-drilled templates: sheet structures, trydimite, and cristoblaite. In *Teaching Mineralogy*, Mineralogical Society of America: 255-283.)

em baixo quartzo. A estrutura original do alto quartzo (Fig. 12.6a) tem uma escolha de duas orientações, relacionadas por 180° de rotação, para o arranjo estrutural trigonal de baixo quartzo (Fig. 12.6b; veja também Figs. 12.4 e 12.5). A relação destas duas orientações é conhecida como uma *macla do Delfinado* e é expressa como uma rotação de 180° ao redor do eixo vertical *c* ou ao redor da direção identificada como [0001]. Se tal macla do baixo quartzo é aquecida acima de 573°C, a macla do Delfinado irá desaparecer e um alto quartzo não maclado irá se formar espontaneamente. Figura 12.6c mostra uma seção basal de baixo quartzo com a distribuição ternária das orientações macladas do baixo quartzo.

Outro exemplo de macla de transformação é fornecido por $KAlSi_3O_8$, que ocorre em três diferentes formas estruturais: sanidina de alta temperatura (com simetria monoclínica), ortoclásio de baixa temperatura (também com simetria monoclínica) e microclínio de mais baixa temperatura (com simetria triclínica); rever "Polimorfismo". O microclínio invariavelmente mostra o padrão de macla microscópica apresentado na Fig. 10.18, que é conhecida como *macla do microclínio* ou *"tartan"*. O padrão xadrez consiste em dois tipos de maclas, formadas de acordo com as leis da *albita* e do *periclinio* (veja página 257), mas é usualmente visível apenas entre polarizadores cruzados de um microscópio (veja Capítulo 13). Esta combinação de relações de macla é uma feição-chave na mudança de simetria de monoclínica (como na sanidina) para triclínica (como no microclínio). Nesta transição de uma forma de alta temperatura, o plano de espelho e o eixo binário de rotação são perdidos, levando à nucleação de "domínios" triclínicos relacionados por maclas.

A **macla deformacional** é outro tipo de *macla secundária* e surge quando um cristal é deformado pela aplicação de uma tensão mecânica. Se a tensão produz deslizamento em pequena escala, a *macla de deslizamento* (ou *deformacional*) pode se formar (Fig. 12.11). Se o movimento dos átomos é grande, o escorregamento ou deslizamento pode ocorrer sem formar macla, o que pode finalmente levar à ruptura do cristal. A macla deformacional é comum em metais e está frequentemente presente em calcários metamorfizados, como mostrado pela presença de calcita com macla polissintética (veja Fig. 10.16c). Similarmente, plagioclásios de terrenos metamórficos podem mostrar macla deformacional.

Plano de composição (=plano de macla *m*)

(*a*) (*b*)

FIGURA 12.11 Macla deformacional em um retículo oblíquo devido a aplicação de tensão mecânica como indicada pelas setas. Note que a quantidade de movimento da primeira camada acima e paralela com o plano de macla em (b) é menor que o das camadas sucessivas adicionalmente removidas do plano de macla.

Exsolução

Solução sólida é um fenômeno comum em muitos minerais (veja Capítulo 5) e sua extensão é função da diferença de tamanho entre íons (ou átomos) que se substituem e o requerimento de neutralidade elétrica. Para íons (ou átomos) que diferem em tamanho um do outro em que 15%-30%, espera-se que a quantidade da substituição seja *limitada* e, se sua diferença de tamanho é maior do que 30%, seja *pobre*. Entretanto, a temperaturas elevadas, as estruturas minerais expandem-se na medida em que amplitudes das vibrações atômicas se ampliam. Sítios estruturais que são inicialmente diferenciados (a temperaturas mais baixas) tornam-se mais semalhantes e em altas temperaturas, por fim, tornam-se indistintos. Isso permite uma substituição de íons de considerável tamanho (p. ex., na faixa *limitada* a *pobre*) maior do que seria incorporada a temperaturas mais baixas. Isso também permite o intercâmbio de íons entre sítios que antes eram distintos. Essa desordem produz um conteúdo químico médio que é o mesmo para cada sítio estrutural (Fig. 12.12a), o que resulta em uma fase homogênea.

Quando um mineral originalmente de alta temperatura homogêneo contendo íons de tamanhos consideravelmente diferentes esfria, as vibrações termais diminuem e a estrutura original torna-se instável (contém excesso de energia). Isso resulta em uma reorganização estrutural na qual ocorre exsolução (Fig. 12.12b).

Exsolução é o processo pelo qual uma solução sólida inicialmente homogênea separa-se em dois (ou possivelmente mais) minerais cristalinos distintos sem adição ou remoção de materiais para ou do sistema. Isso significa que não existe mudança na composição total.

Exsolução ou "desmistura" de uma fase originalmente homogênea é análogo a um fenômeno bem conhecido que ocorre quando uma mistura de óleo e vinagre (uma vinagrete) é feita. O óleo e o vinagre são energicamente chacoalhados ou agitados para produzir uma suspensão líquida homogênea, mas nebulosa, de partículas muito finas de ambos os ingredientes. Quando se permite que esta mistura repouse, os componentes originais se separaram (ou desmisturaram) e produzem dois líquidos claros dos membros finais, óleo e vinagre. Um mineral submetido a exsolução comporta-se de maneira similar. Considere um material homogêneo contendo *A* e *B* que tenham uma probabilidade igual de ocorrer em cada sítio (Fig. 12.12a). Durante a ex-

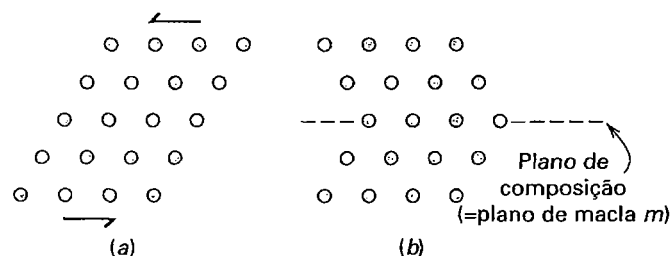
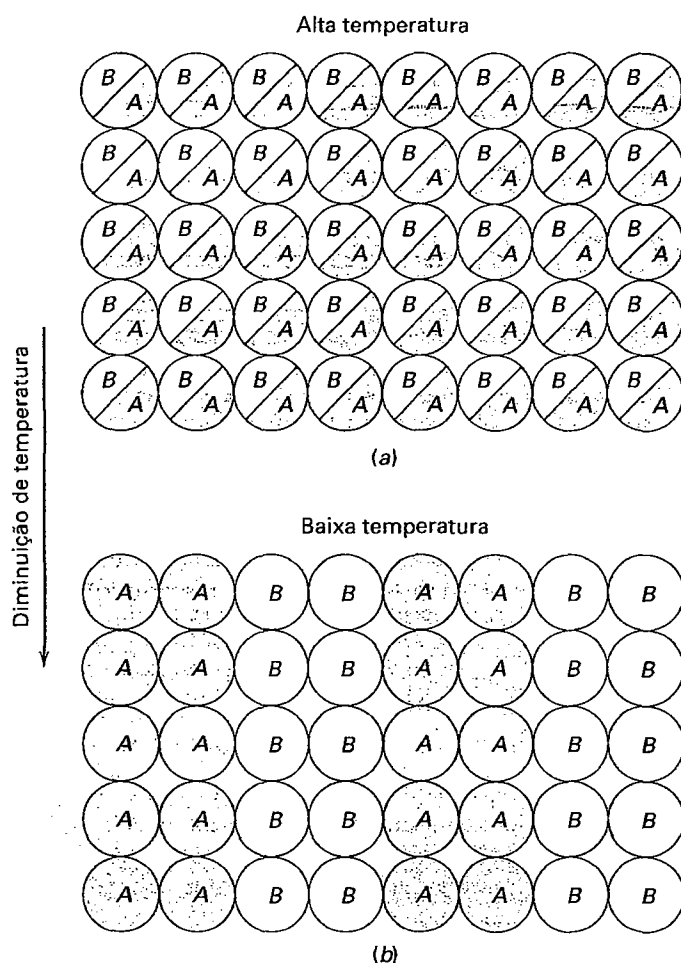



FIGURA 12.12 (a) representação esquemática bidimensional de elementos *A* e *B* em um arranjo completamente desordenado (a alta temperatura). (b) Separação de elementos *A* e *B* para regiões ricas em *A* e ricas em *B* = exsolução (a baixa temperatura).

solução, regiões distintas de composição *A* e de composição *B* são formadas (Fig. 12.12b). No caso de minerais, a exsolução em geral ocorre, embora não necessariamente durante o resfriamento.

A força motriz para exsolução é a minimização da energia livre (*G*) no cristal. Energia livre (*G*) varia em função da composição a *T* constante, como ilustrado em um diagrama *G-X* (Fig. 12.13, também rever Capítulo 11). Para uma solução sólida limitada a temperaturas baixas, o conteúdo de energia livre da fase composicional homogeneamente desordenada é muito maior do que a energia livre de dois minerais exsolvidos, cujas composições são marcadas como x_2 e x_3 na barra composicional. Como discutido no Capítulo 11, a energia livre de Gibbs (*G*) é definida como $G = E + PV - TS$, onde E = energia interna, PV é um termo pressão-volume (que para sólidos a 25°C e 1 bar é desprezível comparado a outras quantidades termodinâmicas, veja Capítulo 11) e TS é o termo temperatura-entropia. A *exsolução* provê o mecanismo para a redução da energia livre total do cristal.

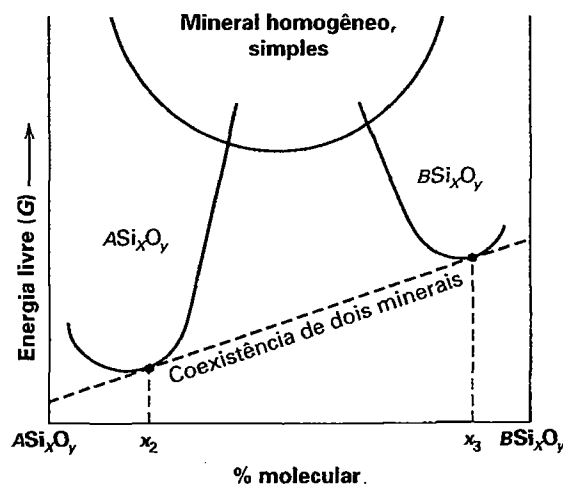



FIGURA 12.13 Curva energia livre (*G*) – composição ilustrando as mudanças de energia livre durante a exsolução. A linha tracejada, que é tangencial aos dois mínimos nas curvas de energia livre, dá a composição de minerais coexistentes a uma temperatura específica.

FIGURA 12.14 *(a) Diagrama esquemático T-X* (X = composição e é expressa como % molecular ou atômica) para silicatos hipotéticos ASi_xO_y e BSi_xO_y. À temperatura T_2, uma solução sólida completa existe entre os dois membros finais. A temperaturas mais baixas, ocorre uma lacuna de miscibilidade. As setas ao longo do limite da lacuna indicam a mudança em composições dos silicatos coexistentes com T diminuindo. O processo de exsolução é discutido no texto. (b) Seções de mineral (com composição X_1 na Fig. 12.14a) ilustrando a sequência de aparição de possíveis lamelas de exsolução. (1) homogênea, em T_2. (2) lamela de exsolução paralela a (001) em T_4. (3) conjunto adicional de lamelas de exsolução paralela a (100) em T_3 e lamela alargada paralela a (001).

Os produtos de exsolução são descritos com referência a um diagrama de fase temperatura-composição (T-X) esquemático na Fig. 12.14 (diagramas de fase T-X são discutidos no Capítulo 11). O eixo horizontal representa a gama composicional entre dois possíveis silicatos isoestruturais. Os silicatos hipotéticos são monoclínicos e são representados pela fórmula geral ASi_xO_y e BSi_xO_y (para os grupos dos piroxênios e dos anfibólios, por exemplo). Os tamanhos iônicos de A e B diferem aproximadamente 25%. Baseado em dados de experimentos laboratoriais à baixa temperatura, existe solução sólida limitada entre os dois membros finais, como mostrado graficamente pela barra de composição de baixa temperatura (T_1) (região sombreada). À temperatura alta (T_2), os dados mostram a presença de uma série de solução sólida completa (ilustrada pelo sombreamento na Fig. 12.14)

A região de solução sólida reduzida entre T_2 e T_1 é delineada pela **lacuna de miscibilidade** no diagrama (domo não sombreado). Esta lacuna representa a região de imiscibilidade no espaço temperatura-composição. Para uma composição específica (X_1), na região acima da lacuna de miscibilidade em T_2, a estrutura do silicato está em um estado de alta energia que permite a acomodação de A e B (embora possam diferir até 25% em raio iônico) nos mesmos sítios atômicos. Em outras palavras, os íons A e B ocupam aleatoriamente os vários sítios catiônicos na estrutura (desordem; veja Fig. 12.12a). No resfriamento desta composição mineral (X_1), a estrutura é incapaz de manter a solução sólida completa entre os íons A e B a (T_4). Tensões na estrutura resultante da discrepância de tamanho causam a difusão de íon A^+ para regiões com uma preponderância de A^+; simultaneamente difusão de íon B^+ resulta em regiões ricas em B^+. Isso inicia o processo de *desmistura*; o mineral original homogêneo separa-se em dois minerais quimicamente diferentes (Fig. 12.12b). A região de desmistura, representada pela lacuna de miscibilidade, alarga-se continuamente à medida que a temperatura diminui de T_4 para T_1 e a estrutura torna-se menos tolerante a diferenças de tamanho iônico. Para composições dentro da região de imiscibilidade, coexistem dois minerais de composições distintas em vez de uma fase homogênea. Em condições de equilíbrio, as composições de intercrescimentos de exsolução que se formam como um resultado da diminuição da temperatura são mostrados por pontos ao longo do limite da lacuna de miscibilidade (*solvus*); pontos composicionais coexistentes são ligados por linhas de amarração horizontais.

Em uma escala atômica, o processo complexo de desmistura é de uma migração atômica (difusão). Um aumento na temperatura (e uma diminuição na energia cinética) irá aumentar a mobilidade de um átomo (ou íon) e suas chances de partir de sua vizinhança e mover-se para uma nova posição. Isso significa que a taxa de difusão é fortemente dependente da temperatura. Quando a temperatura é diminuída, como no processo de desmistura apresentado na Fig. 12.14, a mobilidade dos átomos pode tornar-se tão limitada que o mineral original homogêneo não pode separar-se nas composições de membros finais puros apresentadas na Fig. 12.12b. Uma com-

posição pode ser o resultado de um ajuste entre a diminuição da energia termodinâmica livre do sistema e o decréscimo na mobilidade dos átomos. A fase ou assembleia de fases com a energia livre mais baixa será a mais estável. No processo de exsolução, as fases exsolvidas (os dois ou mais minerais) têm uma energia livre muito menor do que a composição original homogênea, de alta temperatura e desordenada (Fig. 12.13). Embora a segregação de íons na estrutura do silicato (que inicia a T_4 na Fig. 12.14) seja complexa em um nível atômico, ela é decorrente principalmente da inabilidade de uma única estrutura em acomodar íons de tamanhos discrepantes em uma distribuição aleatória quando a diminuição de temperatura baixa a energia do cristal. (Ilustrações de exsolução podem ser encontradas no módulo I do CD-ROM sob o título "Solid Solution Mechanisms: Exsolution".)

A exsolução normalmente produz **lamelas** finas de um ou diversos minerais que são em geral cristalograficamente orientados na fase hospedeira (Fig. 12.15). Muitas dessas feições de exsolução podem ser observadas em um microscópio de alta potência quando a escala de exsolução for aproximadamente 1 μm (1 μm = 10^{-6}m). Na temperatura mais baixa, T_1 (Fig. 12.14), é típico observar um intercrescimento de grão grosso, cristalograficamente bem orientado, de lamela $(A,B)Si_xO_y$ com composição (X_2) no hospedeiro de

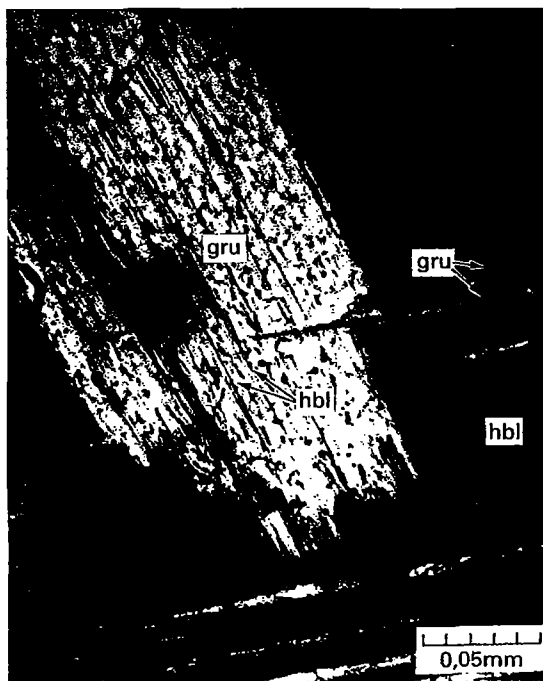



FIGURA 12.15 Fotomicrografia de lamelas de exsolução relativamente grossas de hornblenda (hbl) em grunerita (gru) e lamelas de grunerita em hornblenda. As lamelas estão orientadas segundo {001} e {100}, respectivamente.

$(B,A)Si_xO_y$ com composição específica (X_3). Uma sequência esquemática de seções na Fig. 12.14b ilustra o que pode ser visto no microscópio como um resultado do processo de exsolução descrito na Fig. 12.14a. Um cristal originalmente homogêneo de composição X_1 desenvolve conjuntos de lamelas de exsolução diferentemente orientadas entre temperaturas T_4 e T_3. Todos estes processos de segregação (difusão) ocorrem dentro da estrutura do silicato no estado sólido. O diagrama *T-X* descrevendo esta sequência de eventos (Fig. 12.14) é, assim, em geral classificado como um *diagrama de fase subsolidus*.

Embora intercrescimentos de exsolução sejam comuns em muitos grupos minerais, as texturas resultantes raramente são visíveis em amostras de mão. Todavia, os feldspatos alcalinos ($NaAlSi_3O_8$-$KAlSi_3O_8$) são um exemplo onde feições de exsolução podem ser vistas a olho nu. Na^+ (raio = 1,18 Å para N.C. = 8) e K^+(raio = 1,51 Å para N.C. = 8, da Tabela 3.8) mostram a solução sólida completa (ou miscibilidade) entre os membros finais $NaAlSi_3O_8$ e $KAlSi_3O_8$ a alta temperatura, em torno de 1.000°C. Todavia, a temperaturas mais baixas (em torno de 600°C), Na-K têm uma solução sólida limitada na estrutura do feldspato e resulta em exsolução (veja Fig. 11.7). No sistema feldspato alcalino (Na-K), lamelas de exsolução podem ser vistas aproximadamente paralelas a {100}. Tais intercrescimentos de grão grosso consistem em lamelas de feldspato rico em Na (tipicamente branco) exsolvidas de um feldspato hospedeiro rico em K (cor de salmão); que são conhecidos como **pertita**. Se a exsolução ocorre em tal escala que só pode ser analisada microscopicamente, ela é chamada de **micropertita** (veja Fig. 19.77); e se técnicas de difração de raios X são necessárias para analisar lamelas extremamente finas (submicroscópicas), o intercrescimento é conhecido como **criptopertita**.

O tamanho da lamela de exsolução é um bom indicador da taxa de resfriamento da rocha na qual este intercrescimento ocorre. Em rochas resfriadas lentamente, mais tempo é disponível para difusão (e desmistura), e como resultado, a textura de exsolução pode ser mais grossa. Em rochas que são resfriadas com extrema rapidez ("quenched"), o mineral de alta temperatura, homogêneo e desordenado pode ser preservado, embora em um estado metaestável. Em um processo de resfriamento um pouco mais lento, mas ainda rápido, texturas de exsolução muito finas podem se desenvolver.

O fenômeno de exsolução e suas texturas de exsolução resultantes são comuns em muitos sistemas minerais: óxidos de ferro, anfibólios, piroxênios e feldspatos da série do plagioclásio para nominar uns poucos exemplos. Um exemplo de exsolução em anfibólios como visto em um microscópio polarizador é mostrado na Fig. 12.15. Em anfibólios, a orientação de lamelas exsolvidas é comumente paralela a {001} e {100}. Exemplos de lamelas de exsolução extremamente finas em anfibólios e piroxênios são dados na Fig. 12.16.

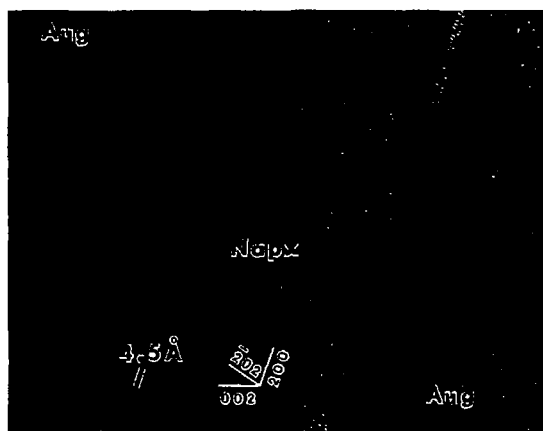
(a)

(b)

FIGURA 12.16 (a) Imagem em microscópico eletrônico de transmissão e campo brilhante (TEM) de lamela de exsolução de cummingtonita (cum) em um hospedeiro glaucofano (gln), (ambos anfibólios). As lamelas estreitas de cummingtonita ocorrem em duas orientações simetricamente relacionadas, aproximadamente paralelas a (28$\bar{1}$) e (2$\bar{8}\bar{1}$) da estrutura do glaucofano. Essas orientações não usuais representam planos de melhor ajuste dimensional entre o glaucofano e a cummingtonita. Esse anfibólio parece perfeitamente homogêneo no microscópio óptico e na microssonda eletrônica (De Smelik, E.A. e D.R. Veblen., 1991. Exsolution of cummingotnite from glaucophane: A new direction for exsolution lamellae in clinoamphiboles. *American Mineralogist* 76: 971-84). (b) Imagem METAR apresentando uma lamela de piroxênio sódico (Napx) paralela a (100) *em uma matriz de augita.* (De Ottn, M.T. e P.R. Buseck., 1987. TEM study of the transformation of augite to sodic pyroxene in eclogitized ferrogabbro. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 96: 529-38).

A série dos piroxênios exibe exsolução como apresentado na seção *subsolidus* (Fig. 12.17; note que as superfícies *solidus* e/ou *liquidus* nem são apresentadas) através do espaço composicional do piroxênio como mostrado na Fig. 11.11. Esta seção temperatura – composição mostra o discreto aumento na solução sólida em temperaturas elevadas em ortopiroxênio e o campo de solução sólida muito maior da augita a alta temperatura. Ele demonstra também que a pigeonita é especificamente uma região de alta temperatura que deve inverter a cerca de 1.150°C para uma matriz de ortopiroxênio com lamelas de exsolução de augita (devido à presença da lacuna de miscibilidade e ao fato de que a estrutura de pigeonita é diferente daquela do ortopiroxênio; veja Fig. 12.17). A pigeonita ocorre apenas em basaltos de alta temperatura rapidamente resfriados. Se o basalto resfriar mais lentamente, a pigeonita original inverte para ortopiroxênio com lamelas de exsolução de augita. Veja a fotografia de abertura deste capítulo para uma imagem TEM de exsolução nos piroxênios.

Existem três lacunas de miscibilidade encontrados na série dos plagioclásios (Fig. 12.18). As três regiões têm sido denominadas de acordo com o aumento no conteúdo de An, *lacuna da peristerita, região de intercrescimento Bøggild* e *região de intercrescimento Huttenlocher.* Essas regiões representam o fenômeno de exsolução em uma escala extremamente fina. Lamelas de exsolução são responsáveis pela *iridescência* (veja

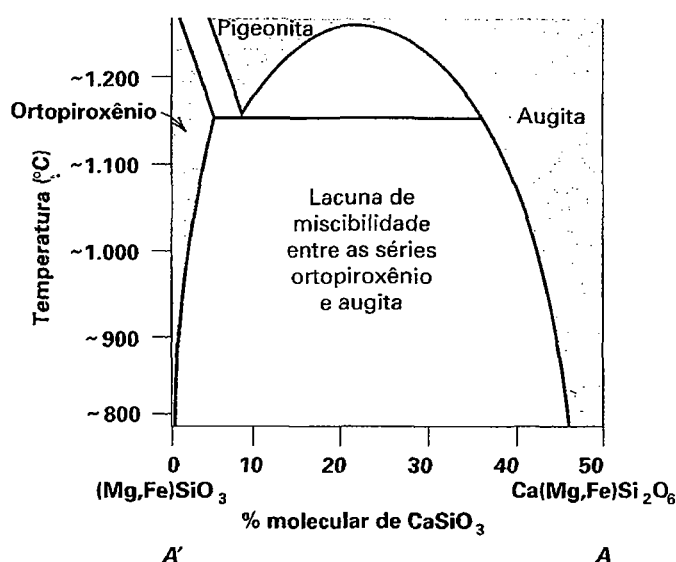



FIGURA 12.17 Uma seção temperatura-composição através da região composicional do piroxênio no diagrama Wo (wollastonita) – En (enstatita) – Fs (ferrossilita); veja Fig. 11.11. Esta seção (rotulada *A'A*) está a cerca de $En_{65}Fs_{35}$ (veja localização marcada como *A'A* na Fig. 11.11). *Existe uma ampla lacuna composicional entre as composi*ções do ortopiroxênio (opx) e da augita (clinopiroxênio = cpx). Pigeonita é estável apenas em condições de alta temperatura.

Capítulo 2) do plagioclásio denominado pedra da lua* como um resultado da presença de lamelas proximamente espaçadas de An_0 e An_{25} (na região da peristerita). Similarmente, a *labradorescência* da labradorita (plagioclásio) é causada por lamelas de exsolução muito finas de composição An_{47} a An_{58} como mostrado na Fig. 12.8a (veja também Fig. 2.9) através da lacuna descrita como intercrescimento Bøggild. Uma lacuna de miscibilidade adicional ocorre na região Huttenlocher (Fig. 12.18a). Um diagrama mais detalhado temperatura-composição, que incorpora os dados na Fig. 12.18a, assim como a região de fusão a alta temperatura para a série do plagioclásio, é apresentado na Fig. 12.18b. Esta figura mostra duas lacunas principais de miscibilidade em temperaturas abaixo de cerca de 800°C e uma série de solução sólida quase completa acima de cerca de 800°C, em direção ao *solidus* do diagrama. Algumas vezes, a composição das fases de plagioclásio exsolvidas podem ser usadas para determinar a temperatura original da rocha hospedeira na qual tal plagioclásio ocorre.

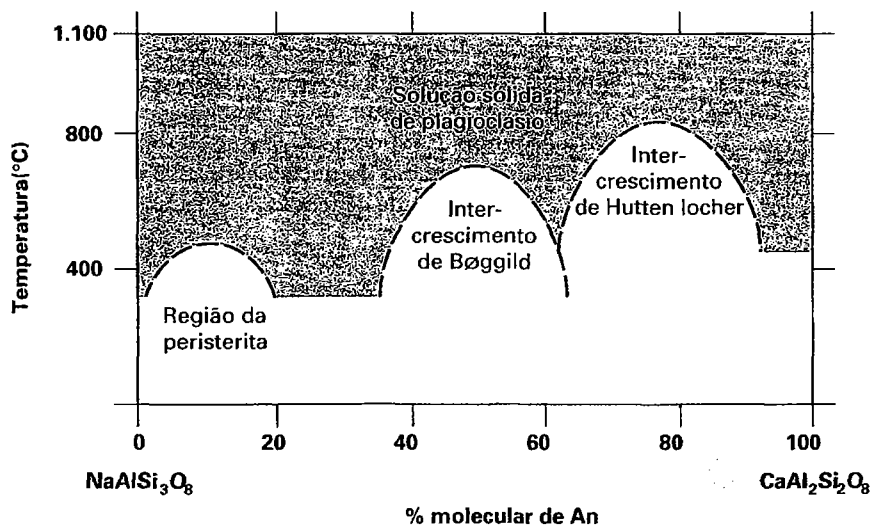
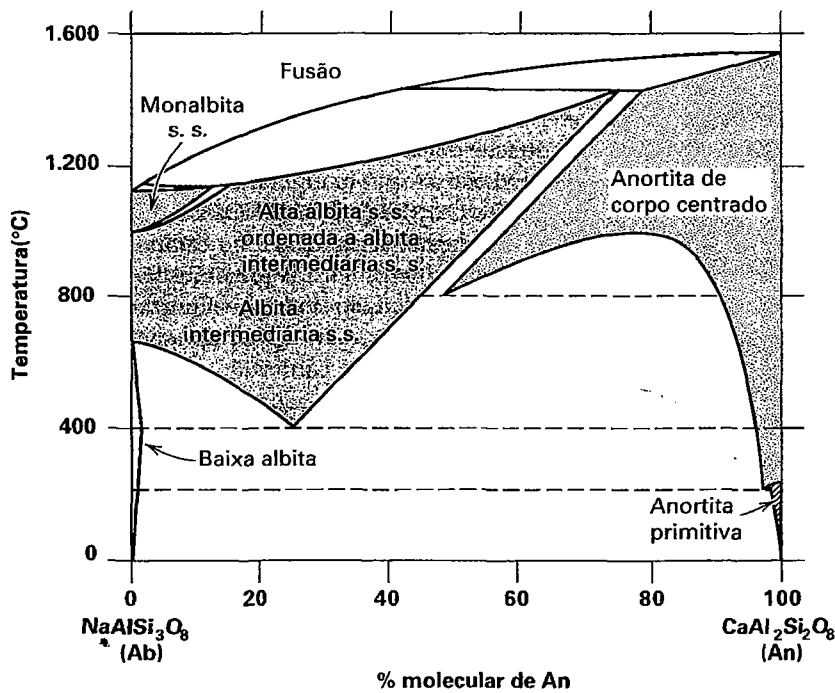
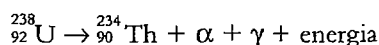



FIGURA 12.18 (a) Localização aproximada de três lacunas de miscibilidade na região de baixa temperatura da série dos plagioclásios. (b) Diagrama de fase esquemático mostrando um intervalo quase completo de solução sólida em alta temperatura e várias regiões de miscibilidade em temperaturas mais baixas. (Simplificado com permissão a partir de Smith, J.V. and W.L. Brown., 1988. Feldspar minerals, v.1, *Crystal structures, physical, chemical, and microtextural properties*. Springer-Verlag, New York, Fig. 1.4, 828.)

* N. de R.T.: Também conhecida como adulária.

Radioatividade e metamictização

Durante a formação mineral, elementos radioativos podem ser incorporados na estrutura mineral. O núcleo destes elementos são instáveis e decaem espontaneamente para diferentes tipos de núcleos, com liberação de energia radioativa no processo. Exemplos de núcleos instáveis geologicamente importantes são os seguintes isótopos: ^{40}K, ^{87}Rb, ^{232}Th, ^{238}U e ^{235}U (veja também Tabela 12.3). No processo do decaimento de tal núcleo instável, partículas nucleares instáveis (incluindo partículas alfa e beta) são emitidas, assim como raios gama. Uma *partícula alfa* consiste em dois prótons e dois nêutrons que estão fortemente unidos. A partícula alfa, que é idêntica ao núcleo de ^4He, é ejetada de um núcleo instável durante o decaimento alfa. Neste decaimento, o número atômico, Z, do núcleo diminui de dois por causa da remoção de dois prótons e o número de massa diminui de quatro. Um exemplo é:

$$^{238}_{92}U \rightarrow ^{234}_{90}Th + \alpha + \gamma + \text{energia}$$

Uma *partícula beta* é uma partícula negativamente carregada com a massa de um elétron que é emitido dos núcleos-pais instáveis. O núcleo não contém elétrons, e a origem deste elétron deve ser considerada como o decaimento de um nêutron em um próton, com a emissão de uma partícula beta ($n = p + \beta^-$). Por esse processo, a carga do núcleo é aumentada em 1 e o núcleo-pai torna-se o núcleo do próximo elemento mais alto na tabela periódica:

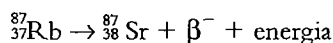
$$^{87}_{37}Rb \rightarrow ^{87}_{38}Sr + \beta^- + \text{energia}$$

Na série de decaimento de $^{238}U \rightarrow {}^{206}Pb \rightarrow$, $^{235}U \rightarrow {}^{207}Pb$ e $^{232}Th \rightarrow {}^{208}Pb$, que forma a base de três métodos independentes de determinação de idade absoluta, diversas partículas alfa e beta são produzidas em uma sequência de produtos radioativos intermediários.

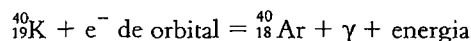
TABELA 12.3 Isótopos radioativos usados em datação radiométrica, suas meias-vidas e elementos-filhos

Elemento	Isótopo	Meia-vida* (em anos)	Elemento-filho final†
Potássio	^{40}K	1,28 x 10^9 anos	^{40}Ca e ^{40}Ar
Rubídio	^{87}Rb	5 x 10^{11} anos	^{87}Sr
Tório	^{232}Th	1,41 x 10^{10} anos	^{208}Pb e ^4He
Urânio	^{238}U	4,51 x 10^9 anos	^{206}Pb e ^4He
	^{235}U	7,1 x 10^8 anos	^{207}Pb e ^4He

* Meia-vida é o tempo necessário para metade de um número original de átomos radioativos decair

† Os elementos-filhos são os novos átomos formados à custa dos desintegrados, os elementos-pais.

O processo de desintegração pode ocorrer também por *captura de elétron*, no qual um elétron de orbital é capturado pelo núcleo; isso converte um próton em um nêutron ($p + e^- = n$). A carga nuclear diminui em 1 sem qualquer alteração significativa de massa. Um exemplo dessa reação é:

$$^{40}_{19}K + e^- \text{ de orbital} = ^{40}_{18}Ar + \gamma + \text{energia}$$

Na equação prévia, γ significa radiação eletromagnética de alta energia emitida por um núcleo excitado enquanto ele decai para um estado menos excitado. Tal radiação emitida é usualmente um subproduto de decaimento alfa e beta e da captura de elétron. A radiação gama está no lado de comprimento de ondas curto na radiação X (Fig. 10.24).

Como a radiação é um processo estatisticamente aleatório, a probabilidade que um núcleo irá decair em um dado intervalo de tempo é expressa em termos de uma constante de decaimento, λ, a fração do núcleo radioativo presente que irá decair em uma unidade de tempo. A equação que expressa esse decaimento é:

$$\frac{dP}{dt} = -\lambda P$$

onde P é o número de átomos-pais no tempo t e λ é a constante de *desintegração* ou *constante de decaimento*, cujas unidades são tempo recíprocas. As constantes de decaimento são atualmentas bem conhecidas para muitos elementos radioativos. Como estas taxas de decaimento são constantes, a quantidade medida do produto-filho (que é produzido pelo decaimento) pode ser usada para determinar o tempo requerido para produzir aquela quantidade. Isso é básico para qualquer "relógio" radioativo, que provê idades radiométricas (ou absolutas) de minerais e rochas.

Em minerais com quantidades consideráveis de U e Th, este efeito de radiação é, assim, uma propriedade diagnóstica na caracterização de minerais radioativos. Exemplos de minerais radioativos são uraninita, UO_2, torianita, ThO_2, e autunita, $Ca(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 10\text{-}12H_2O$. A radiação é mais facilmente medida, no laboratório e no campo, por um contador Geiger ou cintilômetro. A presença de radiação pode também ser mostrada colocando um filme virgem em um envoltório opaco junto a um espécime radioativo. A radiação irá velar o filme; isto é conhecido como *autorradiografia* (Fig. 12.19).

Minerais metamictos

Como resultado da produção de partículas alfa (e da energia associada ao ricochete que essas partículas dão ao núcleo-filho), beta e radiação gama, e das mudanças no tamanho iônico dos elementos-pai para filho, a estrutura cristalina na qual tais processos ocorrem é, em geral, profundamente afetada.

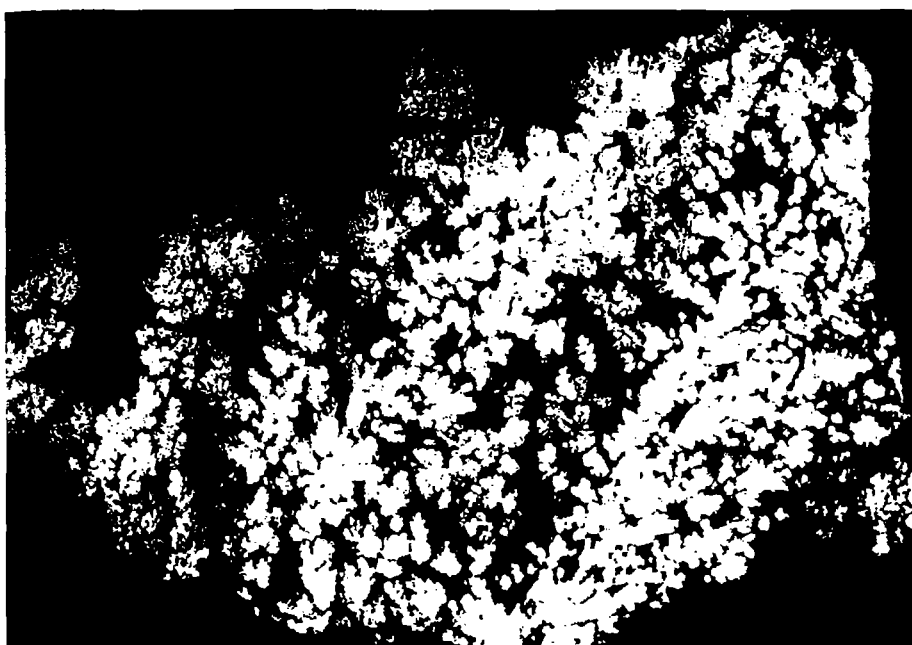



FIGURA 12.19 *Autorradiografia de um agregado dendrítico de uraninita,* UO_2. Localidade: Ruggles Pegmatite, Grafton Center, New Hampshire (Harvard Mineralogical Collection). (De Frondel, C., 1958. *Systematic mineralogy or uranium and thorium.* U.S. Geological Survey Bulletin nº 1064, 400.)

Minerais descritos como **metamictos** originalmente formaram-se como sólidos cristalinos bem ordenados, mas suas estruturas cristalinas foram destruídas, em grau variado por radiação de elementos radioativos presentes na estrutura original.

Todos os minerais metamictos são *radioativos*, e o decaimento de um elemento radioativo pode resultar em uma destruição completa da estrutura periódica ao redor do elemento radioativo. Por esta razão, a maioria dos minerais ricos em U e Th foi submetida à destruição parcial ou completa de suas estruturas, levando a vários estágios de **metamictização** (grau no qual a estrutura cristalina original foi destruída).

Usualmente, isso é causado por elementos-filhos de tamanhos e cargas diferentes do elemento-pai. Todavia, o processo não é completamente entendido porque alguns minerais contendo menos de 0,5% destes elementos podem ser *metamictos*, enquanto outros minerais contendo altos percentuais deles podem ser cristalinos.

Os vários estágios de metamictização são determinados por uma combinação de difração de raios X e técnicas de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (METAR). Uma estrutura bem ordenada produz um padrão bem definido de difração de raios X, mostra efeitos de interferência óptica microscópica e tem imagens de feixe de elétrons ordenados (em difração eletrônica e projeções estruturais). Como a estrutura original está danificada, as mudanças são refletidas na difração de raios X, difração de elétrons e padrões estruturais. Diversos estágios de destruição da estrutura cristalina original do zircão, $ZrSiO_4$, decorrente da presença de urânio e tório radioativos, são mostrados na Fig. 12.20. O estágio I(a) mostra uma estrutura bem ordenada com periodicidades bem estabelecidas por todo o cristal; isto é uma estrutura inalterada. O estágio I(b) mostra a destruição incipiente da estrutura e a aparição de alguns domínios não periódicos (regiões amorfas). O estágio II mostra aumento no volume percentual de domínios não periódicos (amorfos) como resultado da destruição continuada da estrutura periódica. No estágio final, III, todas as periodicidades da estrutura original estão ausentes e o material é totalmente amorfo. As mudanças nos padrões de difração de elétrons e de raios X são a evidência nas quais as reconstruções estruturais são baseadas. Raios X apenas difratam de estruturas cristalinas, assim, o pico nítido original torna-se uma corcova larga enquanto a estrutura periódica é destruída. Tal destruição é mostrada em uma ilustração METAR de domínios metamictos contida em uma matriz de olivina, cristalina, $(Mg,Fe)_2SiO_4$, na Fig. 12.21. Nesse exemplo, o dano foi artificialmente induzido por irradiação de feixe iônico de alta voltagem em uma olivina cristalina que era pefeitamente ordenada.

O mineral original não metamicto pode ter apresentado boa clivagem. O produto metamicto não irá, entretanto, apresentar clivagem, mas sim fratura concoidal porque as ligações fortes originais são quebradas. Muitos minerais metamictos são limitados por faces cristalinas e são pseudomorfos amorfos (discutidos posteriormente) depois da cristalização precoce do mineral. Quando um mineral metamicto é aquecido, sua estrutura cristalina pode ser reconstituída e sua densidade aumentada.

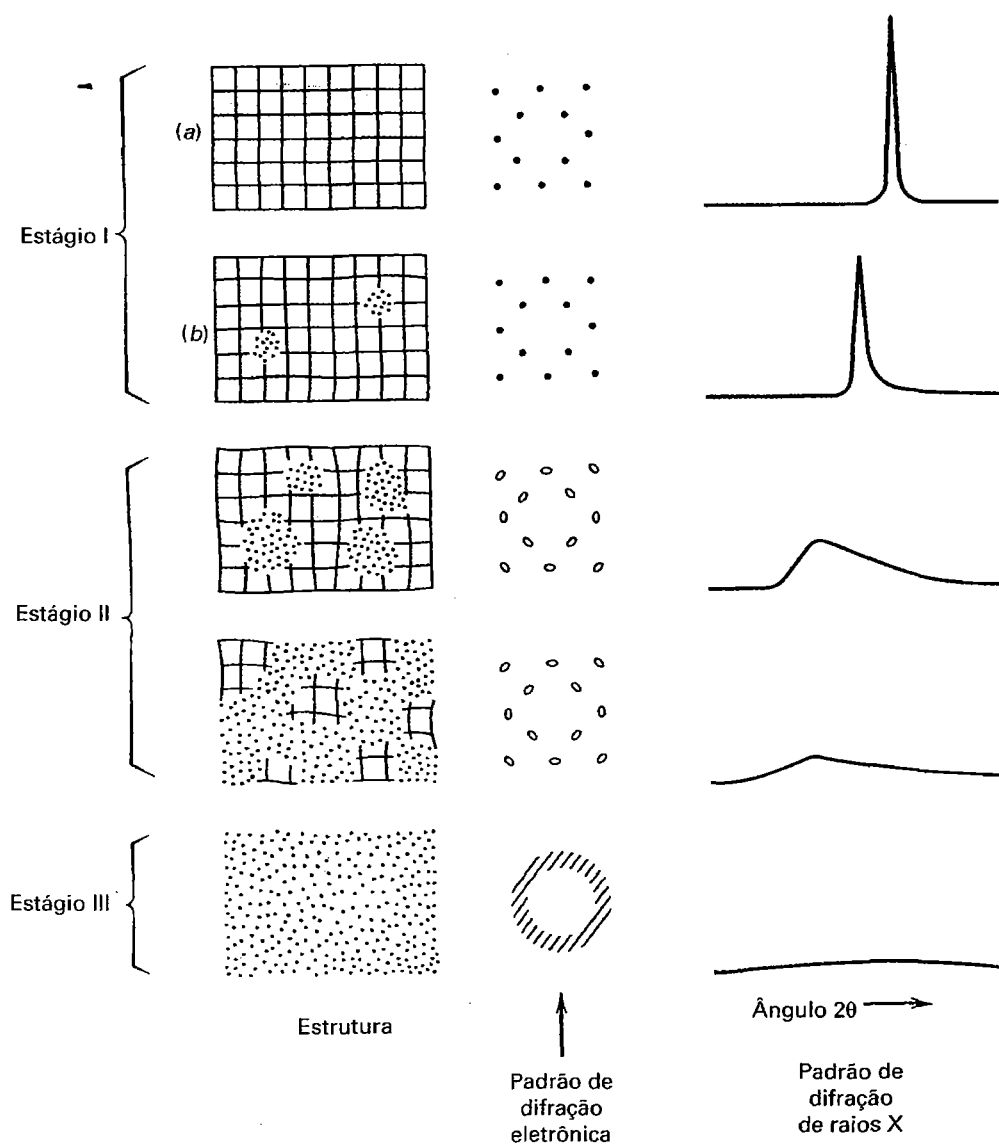



FIGURA 12.20 Representação esquemática de danos progressivos causados à estrutura do zircão como resultado do decaimento. Padrões de difração eletrônica de difração de raios X podem ser usados, em adição ao METAR, para estabelecer a extensão de danos estruturais. (A partir de Murakimi, T., B.C. Chakoumakos, R.C. Ewing, G.R. Lumpkin and W.J. Weber., 1991. Alpha-decay event damage in zircon. *American Mineralogist* 76: 1510-32.)

Pseudomorfismo

Em adição ao processo de pós-cristalização descrito previamente, os minerais podem ser completamente substituídos no estado sólido ou por infiltração de fluidos.

O processo de substituição no qual um mineral retém a forma externa de outra espécie mineral é chamado de **pseudomorfismo**.

Se um cristal é alterado de modo que sua estrutura interna ou composição química é mudada, mas sua forma externa preservada, ele é denominado um **pseudomorfo** (do grego, significando "falsa forma"). A composição química e a estrutura de um pseudomorfo pertencem a uma espécie mineral, enquanto a forma do cristal corresponde a outro. Por exemplo, a pirita, FeS_2 comumente altera-se para a limonita, $Fe{\cdot}OH{\cdot}nH_2O$, mas durante a alteração todas as feições externas da pirita são preservadas. Tal cristal é descrito como um pseudomorfo de ***limonita sobre pirita***. Pseudomorfos são definidos de acordo com a maneira pela qual são formados:

1. **Substituição.** Neste tipo de pseudomorfo, existe uma remoção do material original e uma substituição correspondente e simultânea dele por outro, sem nenhuma reação química entre os dois. Um exemplo comum é a substituição por sílica de fibras de madeira para formar madeira petrificada ou pinhas fossilizadas (veja Fig. 1.3). Um exemplo exótico de pseudomorfismo de substituição é a substituição de concha de caracol por esmeralda (Schwarz e Giuliani, 2002). Outro, é a subs-

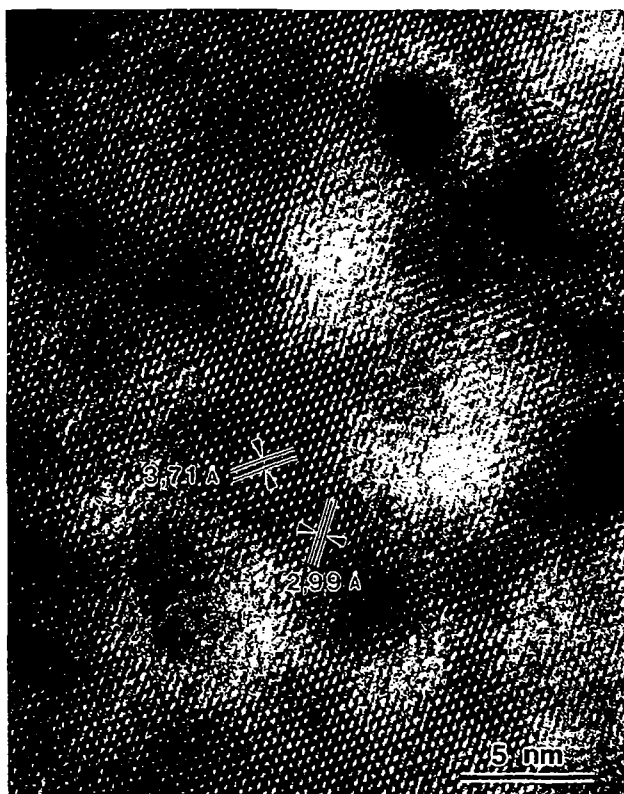



FIGURA 12.21 Imagem estrutural de microscopia eletrônica de alta resolução (METAR) de domínios metamictos induzidos por radiação dentro de uma olivina, $(Mg, Fe)_2SiO_4$ hospedeira bem cristalizada. O dano foi produzido artificialmente submetendo o cristal original de olivina a um feixe iônico de alta voltagem. Barra de escala em nanômetros (nm): 1 nm = 10 Å. (De Wang, L.M., L. Miller e R.C. Ewing., 1991. High-resolution TEM observation of displaced cascades in kripton-irradiated silicate minerals. *Proceedings of the 49th Annual Meeting of the Electron Microscopy Society of America*, EMSA, 910-11.)

tituição completa de maclas cíclicas de aragonita por cobre nativo.

2. **Incrustação.** Neste tipo de pseudomorfismo, uma crosta de um mineral é depositada sobre cristais de outro. Frequentemente, o substrato sobre o qual o mineral original cresce é completamente dissolvido e removido. Um exemplo comum disso é quartzo incrustando cubos de fluorita (Fig. 12.22). Posteriormente, a fluorita pode ser removida inteiramente por dissolução, mas sua presença anterior é indicada pelo contorno da incrustação.
3. **Alteração.** Neste tipo de pseudomorfo, existiu uma adição parcial de novo material e/ou remoção parcial dos materiais originais. A mudança de anidrita, $CaSO_4$, para gipsita, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$; a mudança da galena, PbS, para anglesita, $PbSO_4$; e a mudança de azurita, $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$, para malaquita, $Cu_2CO_3(OH)_2$ (veja Fig. 17.29), são exemplos de alterações pseudomórficas. Outro exemplo é um pseudomorfo de moscovita, $KAl_2Si_3O_{10}(OH)_2$, sobre coríndon, Al_2O_3. Um núcleo de um mineral não alterado pode ser encontrado nesses pseudomorfos.

Referências e leituras adicionais

Bowen, N.L. 1913. The melting phenomena of the plagioclase feldspars. *American Journal of Science* 34:577-99.

Ferry, J.M., (ed.) 1982. *Characterization of metamorphism through mineral equilibria. Reviews in Mineralogy* 10. Mineralogical Society of America, Washington, D.C.

Frondel, C. 1958. *Systematic mineralogy of uranium and thorium.* U.S. Geological Survey Bulletin nº 1064.

Heaney, P.J., C.T. Prewitt, and G.V. Gibbs (eds.). 1994. *Silica: Physical behaviour, geochemistry, and materials applications. Reviews in Mineralogy* 29, Mineralogical Society of America, Washington, D.C.

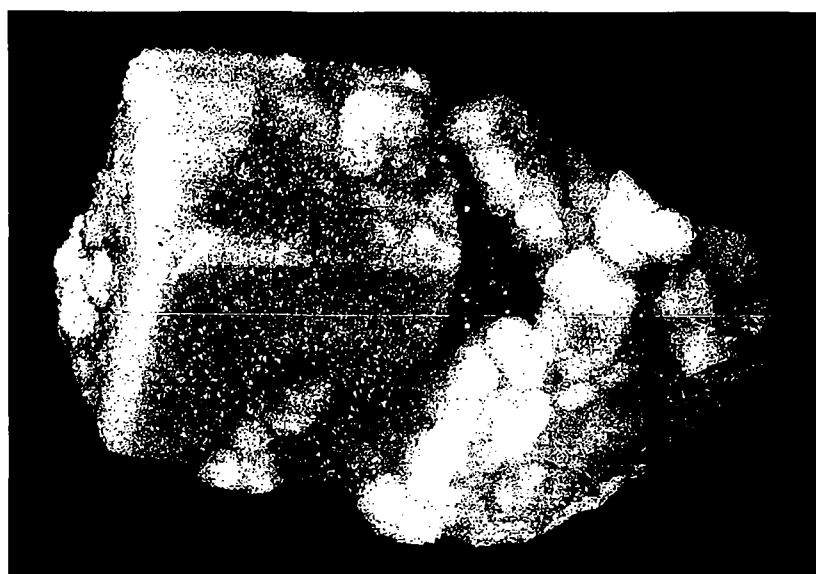



FIGURA 12.22 Pseudomorfos de quartzo sobre fluorita. Numerosos pequenos cristais de quartzo incrustam completamente os cristais de fluorita preservando as formas cúbicas {001} e dodecaédricas {011} da fluorita. Espécime de Kwa Ndebele, Mphumelanga, Boekenhouthoek, África do Sul. Amostra com altura de 9,4cm. (Fotografias cortesia de Jeff Scovil, coleção © Jeff Scovil.)

Holdaway, M.J. 1971. Stability of andaluzite and the aluminium silicate phase diagram. *American Journal of Science* 271: 97-131.

Karato, S., and H.-R. Wenk (eds.). 2002. Plastic deformation of minerals and rocks. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 51. Mineralogical Society of America.

Putins, A. 1992. *Introduction to mineral sciences.* Cambridge University Press, New York.

______, J.D. McConnel, 1980. *Principles of minerals behaviour.* Elsevier, New York, 257.

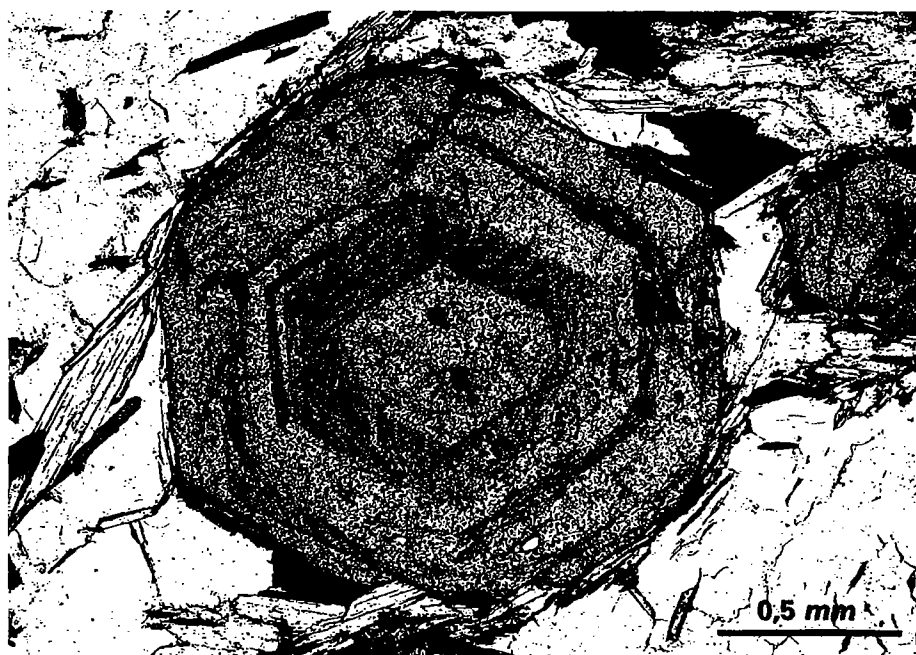
Ribbe, P.H. 1975. The chemistry, structure, and nomenclature of feldspar. *Feldspar Mineralogy, Reviews in Mineralogy* 2. Mineralogical Society of America, Washington, D.C.

Schwartz, D., and G. Giuliani. 2002. South America: Columbia. *extraLapis English N° 2: Emerald.* Lapis International, LLC. East Hampton, CT. 36-45.

Smith, J.V., and W.L. Brown. 1998. Feldspar minerals, 1, *Crystal structures, physical, chemical, and microtextural properties.* Springer-Verlag, New York.

CAPÍTULO

13

Microscopia Óptica

A figura exibe uma secção de uma granada (almandina), com 30 micrômetros de espessura, vista ao microscópio sob luz planopolarizada. Esta secção euédrica, obtida através do corte transversal de um cristal dodecaédrico, exibe zonação concêntrica, que representa diferentes fases de crescimento do cristal, separadas por bordos ricos em inclusões. (Os minerais constituíntes da rocha são granada, biotita, clorita, moscovita, quartzo, plagioclásio, ilmenita e grafita.) Esta amostra cristalizou a uma temperatura próxima a 550°C e pressão em torno de 7 kb (uma quilobar = 1.000 bars; 1 atmosfera = 1,01325 bars), sendo proveniente da Série Metamórfica de Moine, na Escócia. (A fotografia é cortesia de Darrel Henry, Lousiania State University, Batoun Rouge.)

As propriedades ópticas dos minerais e de outros materiais cristalinos e amorfos são altamente diagnósticas e sua avaliação quantitativa geralmente leva à identificação de uma substância desconhecida. Pequenos fragmentos de minerais (extraídos de uma amostra maior) ou fatias finas de agregados de minerais (conhecidas como "estampas delgadas", com uma espessura da ordem de 30 μm) podem ser estudados com um microscópio de polarização, fornecendo dados ópticos mensuráveis produzidos pela interação da luz visível com a amostra transparente. Além disso, esse estudo permite a observação direta da textura e de intercrescimentos entre os minerais em uma escala microscópica, características utilizadas na interpretação de fenômenos de crescimento, deformação, reações e subsequente alteração dos minerais, que basicamente fornecem informações sobre a história geológica da amostra.

Estudos ópticos de materiais cristalinos sólidos são realizados com microscópio petrográfico (cujas características serão discutidas mais adiante), nos quais os minerais podem ser estudados com luz polarizada. Por essa razão, o microscópio petrográfico também é chamado de microscópio de polarização. A maior parte das discussões neste texto é focada no estudo de materiais translúcidos e na óptica de luz transmitida, incluindo também uma breve seção sobre luz refletida, utilizada para estudar minerais opacos.

Os materiais que geralmente são estudados com um microscópio petrográfico incluem pequenos fragmentos de cristais, obtidos pela quebra de uma amostra de mão maior, ou estampas delgadas de materiais cristalinos (geralmente rochas). Essas amostras são de materiais que não puderam ser identificados com certeza por meio de suas propriedades macroscópicas, observadas em amostras de mão. Para estudar minerais separados ou materiais inconsolidados, são feitas montagens de fragmentos soltos embutidos em epoxy ou imersos em óleo. As estampas delgadas são constituídas de fatias do material cristalino com aproximadamente 30 μm de espessura (a espessura de um cabelo humano), fixada em estampas de vidro com um cimento transparente, que pode ou não ser coberta com outra estampa fina de vidro (conhecida como lamínula). Em ambos os casos (análise em fragmentos de cristais ou em estampas delgadas), várias propriedades ópticas podem ser medidas a fim de se identificar o material que está sendo estudado. As técnicas de identificação de propriedades ópticas envolvem a medida de um ou mais índices de refração (IR) e outros parâ-

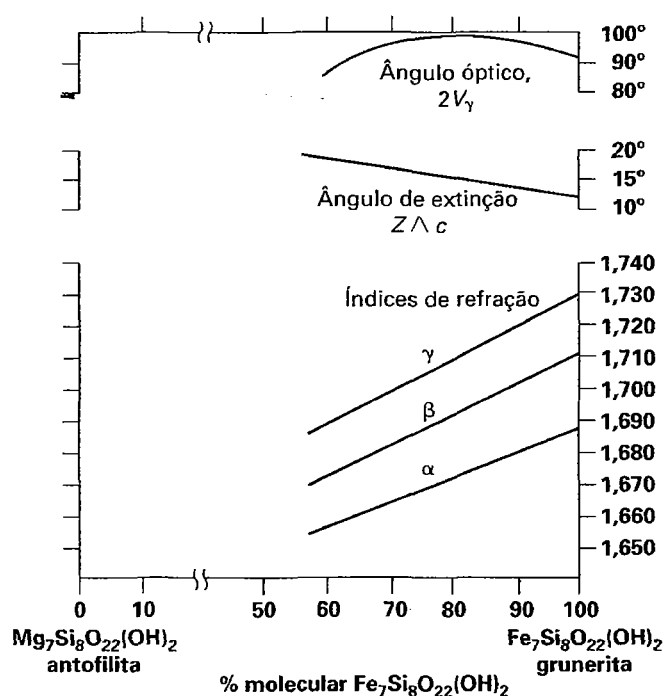



FIGURA 13.1 Variação em algumas propriedades ópticas em função da variação da composição química no grupo de anfibólios monoclínicos conhecidos como série cummingtonita-grunerita. A composição $Mg_7Si_8O_{22}(OH)_2$ corresponde a um mineral ortorrômbico denominado de antofilita. (De Klein, C. 1964. Cummingtonite-grunerite series: Chemical, optical and X-ray study. *American Mineralogist* 49:963-82.)

metros como sinal e ângulo óptico, cor e orientação óptica do cristal em relação aos eixos cristalográficos. Esses dados ópticos podem ser comparados com dados de referência em tabelas de propriedades ópticas de minerais, a maioria delas arranjada em termos de índice de refração (ver Tabela 22.3 no Capítulo 22 e as referências bibliográficas no final deste capítulo).

As técnicas de microscopia óptica fornecem informações muito características dos minerais, que constituem geralmente o caminho mais curto para sua identificação precisa. Essa identificação pode ser suplementada com técnicas mais sofisticadas, como análise química ou difratometria de raios X (ver Capítulo 14). Se o mineral que está sendo identificado (por meio de suas propriedades ópticas) é parte de uma solução sólida relativamente simples, uma série de informações a respeito de sua composição química pode ser obtida a partir de um diagrama de variação (que relaciona propriedades ópticas com a variação na composição química – ver Fig. 13.1). As observações microscópicas também fornecem informações texturais e espaciais sobre os diferentes constituintes minerais. As reações entre os minerais, congeladas no tempo, podem ser identificadas opticamente e a avaliação dessas reações auxilia no entendimento da história de variações de P e T sofridas por esses minerais. Grãos de minerais utilizados para geocronologia são inicialmente estudados em uma estampa delgada, para garantir que não sofreram alterações. As técnicas de identificação mineral por óptica cristalina são de uso fácil e rápido para quem domina os vários conceitos físicos de óptica utilizados nas observações microscópicas. A microscopia óptica utiliza a luz visível como fonte de energia e por isso é necessário um entendimento dos fenômenos físicos associados com a luz.

Natureza da luz

A luz visível, que é parte integrante do espectro eletromagnético (ver Fig. 10.24), apresenta propriedades tanto de uma onda como de uma partícula (fóton). Assim, para se estudar todas as propriedades da luz, é necessário se levar em conta duas teorias: a *teoria ondulatória* e a *teoria quântica*. O foco neste capítulo, no entanto, é na **teoria ondulatória**, que melhor explica o comportamento da luz nos cristais. Essa teoria assume que a luz visível se propaga em linha reta e vibra perpendicularmente a essa direção de propagação. O movimento ondulatório é semelhante ao gerado quando se joga uma pedra na água e se formam ondas que se movem do centro para as bordas. A água simplesmente sobe e desce; é somente a frente de onda que se movimenta do centro para as bordas. O **comprimento de onda** (λ) desse movimento ondulatório é a distância entre cristas (ou depressões) sucessivas da onda; a **amplitude** é o quanto a onda se desloca para cima ou para baixo, a partir de uma posição de equilíbrio; a **frequência** é o número de ondas que passam em um determinado ponto, em uma unidade de tempo; e a **velocidade** é a frequência multiplicada pelo comprimento de onda. De forma similar, as ondas de luz (Figura 13.2) têm comprimento de onda, amplitude, frequência e velocidade, mas são ondas transversais, isto é, vibram em todas as direções possíveis perpendicularmente à direção de propagação da onda. A relação entre o comprimento de onda (λ), a velocidade (c) e a frequência (f) para qualquer onda é:

$$c = f \cdot \lambda$$

A luz visível ocupa uma porção muito pequena do espectro eletromagnético (Fig. 10.24). Os comprimentos de onda determinam as diferentes cores da luz, variando de aproximadamente 700 nm (vermelho) até mais ou menos 400 nm (violeta). A luz branca é composta de todos os comprimentos de onda desse intervalo e pode ser decomposta por um prisma de vidro. A luz constituída de um só comprimento de onda é chamada de luz **monocromática**.

A frequência de um feixe de luz monocromático permanece constante quando ele penetra em um determinado material. No entanto, o comprimento de onda e a velocidade da luz variam quando esta passa de um determinado material para outro. Dessa forma, o comportamento da luz passando de um material A para um material B, é expresso pela seguinte relação matemática:

$$\frac{c_A}{c_B} = \frac{\lambda_A}{\lambda_B}$$

Consequentemente, o comprimento de onda da luz que penetra o novo material muda na mesma proporção em que muda a sua velocidade.

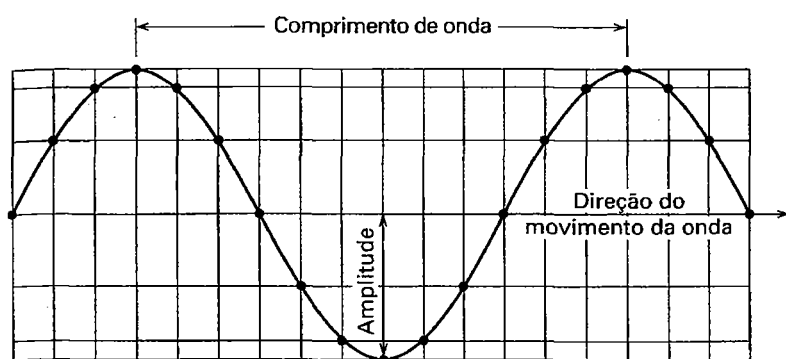



FIGURA 13.2 Movimento ondulatório, representado pela linha contínua.

Reflexão e refração

Quando a luz passa de um meio menos denso, como o ar, para outro meio mais denso, como o vidro, parte dessa luz reflete de volta para o ar e parte penetra no vidro (Fig. 13.3). O raio **refletido** obedece às seguintes leis da reflexão:

1. O ângulo de incidência (i) é igual ao ângulo de reflexão (r') e ambos são medidos a partir de uma linha normal à superfície no ponto de incidência (Fig. 13.3).
2. Os raios incidentes e refletidos estão em um mesmo plano.

O raio que penetra no vidro se desloca com uma velocidade menor do que no ar e não segue a mesma trajetória do raio incidente, mas é desviado ou *refratado*. O quanto o raio se desvia depende da obliquidade do raio incidente e das velocidades relativas da luz nos dois meios; quanto maior o ângulo de incidência e quanto maior a diferença das velocidades, maior será a refração. Em outras palavras, a **refração** é a diferença na direção de propagação da onda quando a luz passa de um meio para outro, que é acompanhada por uma mudança na velocidade da luz.

Índice de refração e lei de Snell

Quando a luz passa de um meio para outro, ela aumenta ou diminui de velocidade e essa variação é função de diferenças na estrutura atômica dos dois materiais. A luz se desloca no vácuo a uma velocidade (c) de 3×10^{17}nm por segundo. Em um material mais denso, a luz se propaga com uma velocidade menor (c_m). O **índice de refração** (***n*** ou ***IR***) de um material pode ser definido da seguinte maneira:

$$n = \frac{c}{c_m} \quad \text{ou} \quad n = \frac{c_{ar}}{c_{mineral}}$$

Na primeira fórmula, c é a velocidade da luz no vácuo e c_m é a velocidade da luz no material considerado. A segunda fórmula corresponde à razão entre a velocidade da luz no ar (c_{ar}), aproximadamente a mesma que no vácuo, e a velocidade da luz em um mineral ($c_{mineral}$). O índice de refração (n) resultante para um material transparente será um valor maior do que 1,0, porque a c_m de materiais mais densos e transparentes é sempre menor que c. Quanto maior a densidade de um material transparente, menor é a velocidade com que a luz se desloca nesse meio. Existe portanto, uma relação entre a densidade (ou massa específica) e o índice de refração das substâncias (Bloss, 1999).

Se a velocidade da luz é diferente nos dois materiais, a direção de propagação muda de acordo com a **lei de Snell**:

$$\frac{\text{sen}\, i}{\text{sen}\, r} = \frac{n_r}{n_i} = \frac{c_i}{c_r} \quad \text{ou} \quad sen\, r = \left(\frac{n_i}{n_r}\right) sen\, i$$

onde i = ângulo de incidência, r = ângulo de refração, n_r e n_i são índices de refração (Fig. 13.3), e c_r e c_i são velocidades da luz. Um raio de luz passando de um meio com n baixo para outro meio com n mais alto (Fig. 13.3) é refratado em direção à normal à interface que separa esses dois meios, e vice-versa.

A velocidade da luz no vidro é igual à frequência multiplicada pelo comprimento de onda; assim, se fixarmos a frequência, quanto maior o comprimento de onda, maior será a velocidade. A luz vermelha, que tem o maior comprimento de onda, tem a velocidade maior do que a luz violeta e, por causa da relação recíproca que existe entre a velocidade e o índice de refração, n para a luz vermelha é menor do que o n para a luz violeta (Fig. 13.4). Dessa forma, um cristal terá índices de refração diferentes para diferentes comprimentos de onda. Esse fenômeno é conhecido como **dispersão** e por causa disso, somente um comprimento de onda, ou seja, a *luz monocromática*, é utilizada para fazer medidas precisas de índices de refração.

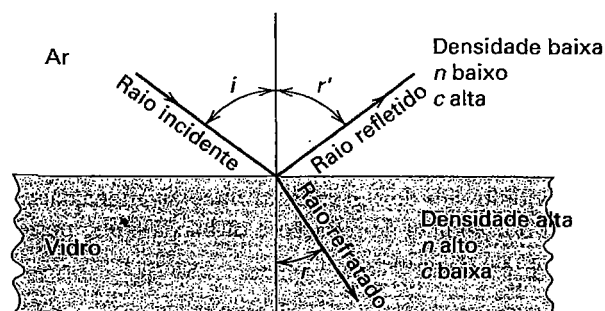



FIGURA 13.3 Luz refletida e refratada. i = ângulo de incidência, r' = ângulo de reflexão, r = ângulo de refração; a densidade se refere ao meio onde a luz se propaga, n = índice de refração, c = velocidade da luz.

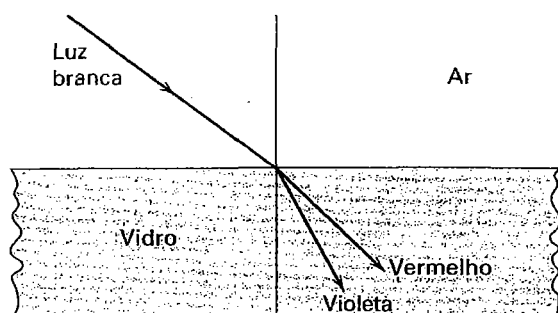



FIGURA 13.4 Diferentes comprimentos de onda da luz branca são refratados com diferentes ângulos em um meio, no caso um vidro. Esse fenômeno é conhecido como *dispersão.*

FIGURA 13.6 Refratômetro de Pulfrich e medida do ângulo crítico *A. C. N* = 1.90, *A. C.* = 50°, *n* = 1.455.

Reflexão total e ângulo crítico

Quando a luz passa de um meio com um índice de refração mais baixo para outro meio com índice de refração mais alto, ela é refratada em direção à reta normal da superfície de incidência (Fig. 13.3). Quando as condições são opostas e a luz se move do meio com maior índice de refração para o meio com menor índice, a luz é refratada se afastando da normal da superfície de incidência, como mostrado na Fig. 13.5. Nessa figura, assume-se que as linhas *A*, *B*, *C*, etc., representam raios de luz que se movem através do vidro em direção ao ar, incidindo no ponto O. Quanto maior o ângulo de incidência da luz, maior será o ângulo de refração. Quando o ângulo de incidência atinge uma determinada inclinação, como no raio *D*, o ângulo de refração é de 90° e o raio então se desloca paralelamente à superfície da interface de separação entre os dois meios. O ângulo de incidência em que esse fenômeno acontece é conhecido como **ângulo crítico para a reflexão,** que é o valor necessário para satisfazer a equação (n_i/n_r sen$_i$)=1,0. Raios como os representados por *E* e *F*, que chegam à superfície com ângulos maiores que o ângulo crítico, sofrem *reflexão total* e voltam ao meio de maior índice de refração.

Medir o valor do *ângulo crítico* é um método rápido e fácil de determinação dos índices de refração de líquidos e sólidos. O instrumento utilizado para isso é chamado de refratômetro. Uma descrição do refratômetro de Pulfrich ilustra o seu funcionamento. Esse instrumento utiliza uma hemisfera polida de vidro com alto índice de refração (Fig. 13.6). Uma face cristalina, ou uma faceta polida do mineral é colocada no plano equatorial da hemisfera e, dependendo do ângulo de incidência, a luz é parcialmente refratada através do mineral ou totalmente refletida de volta à hemisfera. Se uma lente é colocada em uma posição adequada para receber esses raios refletidos, pode-se observar um limite brusco entre a porção iluminada pela luz refletida e o restante do campo. Quando a lente é movida de tal forma que os retículos cristalinos ficam precisamente no contato entre a parte clara e a escura, pode-se ler o ângulo crítico, interpondo-se uma escala. Conhecendo-se esse ângulo e o índice de refração *N* da hemisfera, pode-se calcular o índice de refração do mineral, através da seguinte fórmula: *n* (mineral) = sen (ângulo crítico) × *N* (hemisfera).*

FIGURA 13.5 Diferentes raios de luz se deslocam através do vidro e chegam à interface vidro-ar a um ângulo *A.C.* (ângulo crítico). Para ângulos maiores que o ângulo crítico, a luz é totalmente refletida.

Cristais isotrópicos e anisotrópicos

Opticamente, todas as substâncias transparentes podem ser divididas em dois grupos: **isótropicas** e **anisótropicas.** No primeiro grupo estão incluídas as substâncias não cristalinas, como gases, líquidos, vidros e também os cristais do sistema cúbico. Nos cristais cúbicos ou isométricos, a luz se move em todas as direções com a *mesma* velocidade (*iso*, uma palavra de origem grega, significa "igual"). Por isso, todas as substâncias *isotrópicas,* possuem um só índice de refração. Nas substâncias *anisotrópicas,* que incluem todos os cristais, com exceção daqueles do sistema cúbico, a velocidade da luz varia conforme a direção cristalográfica em que se desloca e, dessa maneira, eles possuem mais de um índice de refração.

De maneira geral, a luz que passa através de um cristal anisótropico é dividida em dois raios polarizados que se deslocam com diferentes velocidades e vibram em planos perpendiculares entre si. Assim, para uma determinada orientação, um cristal tem dois índices de refração, cada um associado com um dos raios polarizados. Os cristais anisótropicos são ainda divididos em dois grupos: os minerais monaxiais, que possuem dois índices de refração e os biaxiais, que possuem três índices de refração.

* N. de R.T.: A maioria dos refratômetros modernos, em especial aqueles utilizados em gemologia, são construídos de tal maneira que o valor numérico do índice de refração é lido diretamente em uma escala, não havendo portanto a necessidade de fazer os cálculos antes mencionados.

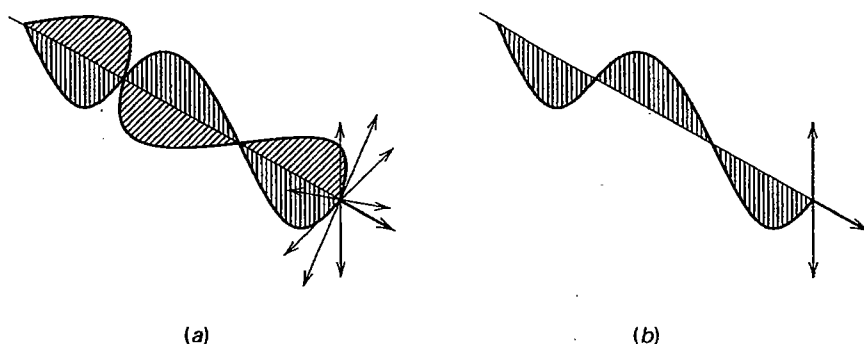



FIGURA 13.7 Luz plano-polarizada. (a) Luz não polarizada, vibrando em todas as direções perpendiculares à direção de propagação (mostradas pelas setas). (b) Luz plano-polarizada, constituída por ondas confinadas a vibrar em um só plano perpendicular à linha de propagação.

Luz polarizada

A luz se propaga com um movimento ondulatório, cujas vibrações ocorrem em todas as direções perpendiculares à direção de propagação. Quando esse movimento ondulatório é confinado a vibrar em um único plano, a luz é chamada de **plano-polarizada** (Fig. 13.7). Existem duas maneiras de se obter luz polarizada: por absorção e por reflexão.

Luz polarizada por absorção

Os raios polarizados em que a luz é dividida quando se desloca através de cristais anisótropos são absorvidos por esses cristais de forma diferenciada. Se um dos raios sofre uma absorção quase completa e o outro somente uma pequena absorção, a luz que emerge do cristal será planopolarizada. Esse fenômeno é bem ilustrado esquematicamente por cristais de turmalina (Fig. 13.8a). A luz que atravessa os cristais fazendo ângulos retos com [0001], emerge do cristal como luz plano-polarizada, com o plano de vibração paralelo ao eixo cristalográfico *c*, pois o outro raio, que vibra perpendicularmente ao primeiro, é quase completamente absorvido. Quando dois cristais de turmalina são colocados um sobre o outro formando um ângulo reto, o raio polarizado que é transmitido por um cristal é absorvido pelo outro, e, como consequência, nenhuma luz emerge dos cristais na parte onde eles estão superpostos. Estampas de polarização, como a *Polaroid*®, são constituídas por cristais alinhados em uma base de acetato. Esses cristais absorvem bem pouca luz em uma direção de vibração, mas são altamente absorventes na outra direção (Fig. 13.8b). Logo, a luz transmitida por essa película é plano-polarizada. Essas películas, fabricadas em grande escala, são muito utilizadas em equipamentos ópticos, incluindo a maioria dos microscópios de polarização.

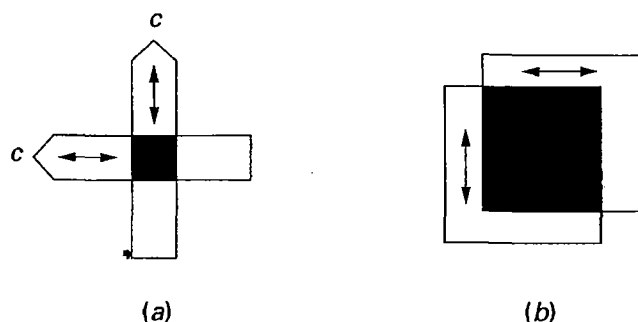



FIGURA 13.8 Luz polarizada por absorção. (a) Ilustração esquemática de dois cristais de turmalina sobrepostos. (b) Películas *Polaroid*® sobrepostas. As flechas indicam a direções de transmissão máxima; as direções de absorção máxima são perpendiculares às de transmissão.

Luz polarizada por reflexão

A luz que é refletida de uma superfície lisa não metálica é parcialmente polarizada, com a direção de vibração paralela à superfície refletora (Figura 13.9). O grau de polarização depende do ângulo de incidência e do índice de refração da superfície refletora. O fato da luz refletida ser polarizada pode ser demonstrado facilmente, observando-a através de um filtro polarizador. Quando a direção de vibração do filtro é paralela à superfície refletora, a luz passa através do filtro com somente uma pequena redução de intensidade (Fig. 13.9a); quando o filtro é girado de 90°, somente uma pequena porcentagem da luz alcança o olho (Fig. 13.9b). Um exemplo disso é o uso de lentes *Polaroid*® em óculos de sol. Grande parte da luz que é refletida do solo e de outros objetos é polarizada horizontalmente. Esses óculos possuem lentes que são polarizadas verticalmente e, dessa forma, eliminam uma grande parte da luz refletida (Fig. 13.9c).

O microscópio de polarização

O microscópio de polarização é o instrumento mais importante para determinar as propriedades ópticas dos minerais; com este microscópio é possível obter-se informações importantes de forma mais fácil e mais rápida do que com outros equipamentos especializados. Várias empresas fabricam diferentes modelos desse tipo de microscópio, que variam na complexidade do seu *design*, na sofisticação e no preço. Um modelo para uso por estudantes fabricado pela Nikon é ilustrado na Fig. 13.10, com a indicação de suas partes mais importantes.

Apesar do microscópio de polarização diferir em detalhes de um microscópio comum, a sua função primária é o mesma: obter imagens ampliadas de um objeto colocado na sua base, denominada de **platina**. A *ampliação* dos objetos é produzida pela combinação de duas lentes: a *objetiva* e a *ocular*. A função da **lente objetiva**, colocada na parte inferior do tubo do microscópio, é produzir uma imagem amplia-

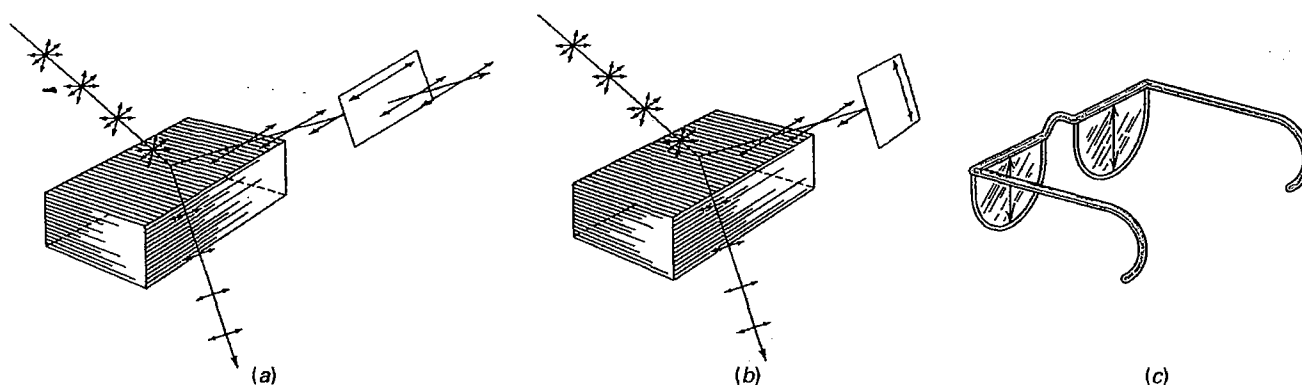



FIGURA 13.9 Luz polarizada obtida por reflexão e refração. (a) Um filtro polaroide transmite a maior parte da luz refletida. (b) Filtro polaroide bloqueando a luz refletida. (c) Óculos de sol com lentes polaroides que bloqueiam a luz refletida.

da do objeto observado que seja nítida e clara. A **ocular** somente amplia mais essa imagem, o que inclui qualquer imperfeição resultante de uma objetiva de baixa qualidade. Normalmente são utilizadas três *objetivas* para uma análise mineralógica: de baixa, média e alta ampliação. Na Fig. 13.10 elas aparecem montadas em um porta-objetivas giratório, o

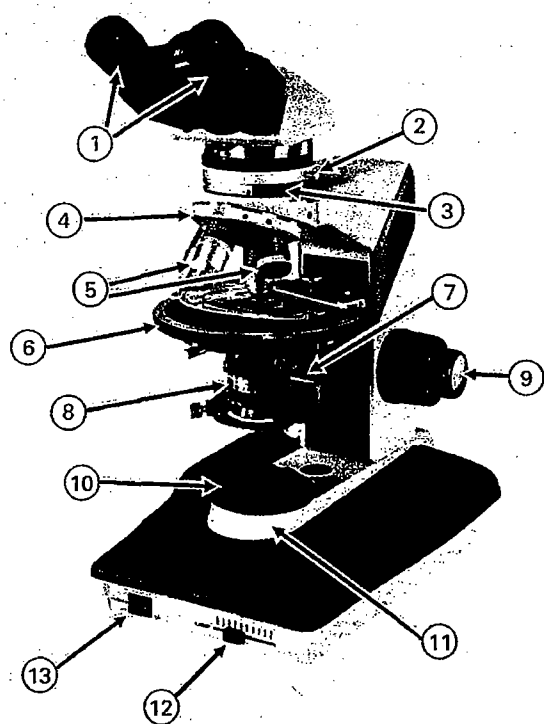



FIGURA 13.10 Microscópio de polarização modelo Labophot-Pol, fabricado pela Nikon. 1. Oculares. 2. Analizador. 3. Abertura para placa acessória. 4. Porta objetivas giratório. 5. Objetivas. 6. Platina giratória. 7. Alavanca para colocar ou retirar as lentes condensadoras. 8. Polarizador giratório. 9. Ajuste vertical da platina para obtenção de foco (botões em ambos os lados). 10. Diafragma. 11. Iluminador. 12. Botão de ajuste da intensidade do iluminador. 12. Botão liga/desliga. (Cortesia de S&M Micorscopes Inc., Colorados Springs, Colorado).

que permite que elas sejam sucessivamente trocadas. A ampliação produzida por cada objetiva em geral é indicada no seu corpo metálico, como 4× (baixa), 10× (média) e 100× (alta). As oculares também podem ter diferentes níveis de ampliação, como 5×, 7× ou 10×. O aumento total no microscópio pode ser obtido multiplicando-se o valor de ampliação da objetiva pela ampliação da ocular, como: 50×10× = 500×. Em um trabalho de rotina, as objetivas são trocadas frequentemente, mas em geral utiliza-se só um tipo de ocular. As oculares, que ficam localizadas na parte superior do tubo do microscópio, exibem retículos cruzados, um N–S e outro E–W. Esse mecanismo permite localizar, sob aumentos maiores, um pequeno grão que foi colocado no centro do campo de observação com uma lente de menor aumento. Esses retículos também são essenciais para alinhar com os planos de clivagem de um mineral, para que se possa fazer medidas angulares em relação à clivagem. Abaixo da platina está localizada a **lente condensadora** que pode ser inserida ou retirada do sistema óptico do microscópio. Essa lente, quando utilizada com as objetivas de grande aumento, faz a luz *convergir* fortemente para o centro do campo de observação do microscópio. Um **diafragma íris**, também localizado abaixo da platina, pode ser aberto ou fechado, permitindo controlar a profundidade de foco ou regular a intensidade de luz que penetra no microscópio.

Além das lentes, do condensador e do diafragma, comuns a todo tipo de microscópio, os microscópios de polarização tem outros componentes específicos. O **polarizador**, localizado abaixo da platina, transmite luz planopolarizada que vibra na direção N–S. Isso é referido como luz plano-polarizada (LPP). O **analizador**, colocado no tubo do microscópio, acima da platina, também transmite luz plano-polarizada, mas que vibra na direção E–W (a 90° do polarizador inferior). Quando ambos, polarizador e analizador estão em suas posições no microscópio, diz-se que eles estão cruzados (XLP) e, se nenhum cristal anisotrópico for colocado entre eles, nenhuma luz chega até o observador. O *polarizador permanece fixo* no microscópio, mas o *analizador pode ser removido* ou inserido no tubo do microscópio. A **lente de Bertrand** é um acessório utilizado para se observar figuras de interferência

(ver seção em "Interferência"). Trabalhando-se com grãos minerais, é necessário mudar sua orientação com frequência. Por isso, a platina do microscópio é giratória, cujo eixo de rotação é o mesmo eixo do microscópio.

Análise microscópica de minerais e rochas

O microscópio de polarização também é chamado de *microscópio petrográfico*, pois é utilizado no estudo de rochas. No exame de estampas delgadas de rochas ao microscópio, são determinadas propriedades ópticas dos minerais e também observadas relações texturais entre eles. O microscópio também é útil para trabalhar com fragmentos de minerais, permitindo determinar as propriedades ópticas de grãos desagregados, o que na maioria das vezes é suficiente para caracterizar e identificar um mineral.

Para determinar o índice de refração de grãos minerais, é utilizado o *método de imersão*. O tamanho ideal dos fragmentos para se trabalhar em um microscópio de polarização é da ordem de 0,3 a 2,0 mm, mas eventualmente é possível se trabalhar com grãos um pouco maiores ou menores. Para preparar uma montagem de grãos, deve-se (1) colocar alguns fragmentos dos cristais sobre uma estampa de vidro, que normalmente tem dimensões de 40 mm × 27 mm; (2) colocar sobre os grãos algumas gotas de um líquido com índice de refração conhecido; e (3) colocar um vidro (lamínula) cobrindo tudo.

Para essa metodologia, é utilizada uma bateria de líquidos de calibração com índices de refração conhecidos, em um intervalo entre 1,41 e 1,77 e com uma variação de 0,01 entre cada um deles. Esses valores de índices abrangem de uma maneira geral a maioria dos minerais mais comuns. Esse método consiste em comparar o índice de refração de um mineral desconhecido com o índice de refração conhecido do líquido de calibração.

Minerais isotrópicos e a linha de Becke

Como nas substâncias isotrópicas a luz se desloca sempre com a mesma velocidade em qualquer direção, elas não têm dupla refração e exibem apenas um índice de refração. Com um microscópio de polarização, os materiais são observados com luz polarizada, que por convenção, vibra na direção N-S. Se o material em estudo for um mineral isotrópico, a luz o atravessa e continua a vibrar no mesmo plano, pois esses minerais não podem reorientar a direção de vibração da luz. Se for introduzido o analizador, o campo de observação do microscópio fica preto (extinto), porque esse segundo polarizador só permite passar luz que vibra na direção E-W. Se a platina for girada para mudar a orientação do mineral, este continua extinto. Essa característica distingue os minerais isotrópicos dos anisotrópicos.

O índice de refração de uma substância isotrópica pode ser determinado utilizando-se líquidos de calibração com IR conhecidos. Se o mineral é completamente desconhecido, o melhor é selecionar um líquido com um índice de refração médio da bateria de líquidos de calibração. Quando os grãos são focados com detalhe, utilizando-se uma objetiva de médio aumento e luz planopolarizada, os grãos minerais vão apresentar um **relevo**, isto é, eles vão se destacar claramente do líquido que os envolve. Isto ocorre porque a luz é refratada quando ela passa de um meio para outro, com índices de refração diferentes. Quanto maior a diferença entre os índices de refração do mineral e do líquido, maior será o relevo. O relevo é então uma maneira de medir a diferença relativa entre um mineral e o meio em que ele está inserido (seja em um líquido ou junto com outros minerais). Os grãos são caracterizados como tendo *relevo baixo* ou *alto*, o que pode ser utilizado para estimar o valor de *n*. Quando o índice de refração do fragmento de mineral e do liquido em que ele está imerso são os mesmos, não existe refração e os grãos ficam praticamente invisíveis.

O *relevo* mostra que o índice de refração de um mineral é diferente do líquido em que está imerso; mas o índice do mineral é maior ou menor que o líquido? A resposta a essa importante pergunta pode ser obtida utilizando-se a **linha de Becke** (Fig. 13.11). Se o mineral é desfocado abaixando-se a platina, uma tênue linha luminosa se formará no limite do grão e se moverá em direção ao meio com maior índice de refração. Assim, se essa linha de Becke se mover em direção ao grão mineral, significa que ele tem um índice de refração maior que o líquido circundante e um novo teste deverá ser feito para sua identificação, utilizando-se um líquido com maior índice de refração. Em geral, várias tentativas são realizadas até se chegar ao valor correto do índice de refração do mineral. Quando não se formar a linha de Becke e os grãos minerais se tornarem invisíveis quando imersos em um determinado líquido, significa que o índice de refração do mineral é o mesmo que o do líquido de calibração. No entanto, é comum que o índice de refração de um mineral seja maior do que o de um determinado líquido, mas menor do que o líquido subsequente na bateria de líquidos de calibração. Nesses

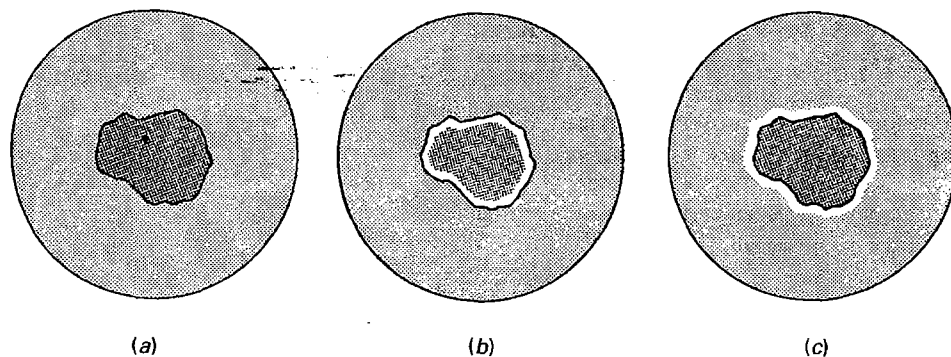



FIGURA 13.11 A linha de Becke. Quando a imagem é desfocada levantando-se o tubo do microscópio (ou abaixando-se a platina), a linha branca move-se em direção ao meio com maior índice de refração. (a) Em foco. (b) n do grão > n do líquido. (c) n do grão < n do líquido.

casos, o valor do índice de refração do mineral é interpolado entre os valores desses dois líquidos. Se a linha de Becke se move para o mineral quando ele está em contato com o líquido de mais baixo índice com mais intensidade do que se move para fora do mineral quando ele está em contato com o líquido seguinte, de mais alto índice pode-se assumir que o índice de refração do mineral é mais próximo do valor do líquido com maior índice. Dessa forma, em geral, é possível determinar o índice de refração de um mineral com um erro de ± 0,003.

Frequentemente, a linha de Becke pode ser observada de forma mais nítida fechando-se mais o diafragma, de modo a permitir uma menor entrada de luz no microscópio. A maioria dos líquidos tem uma dispersão maior do que os minerais. Assim, se o índice de refração do líquido e do mineral são semelhantes para um comprimento de onda próximo ao do centro do espectro eletromagnético, o mineral terá um índice de refração maior do que o líquido para a luz vermelha, mas um índice menor para a luz violeta. Isso fica evidente quando se faz a observação utilizando luz branca, pois uma linha avermelhada se desloca em direção ao grão, enquanto uma linha azulada se desloca para fora do grão.

Além da cor, o índice de refração é a única característica óptica significativa dos minerais isótropos. No entanto, na identificação de um mineral é importante também considerar outras propriedades como clivagem, fratura, cor, dureza e densidade relativa. A Tabela 22.3 (Capítulo 22) lista minerais em ordem crescente de índices de refração.

Cristais uniaxiais

Em uma substância isótropa, a luz se desloca sempre com a mesma velocidade em qualquer direção considerada e vibra em todas as direções perpendiculares à direção de propagação. Nos minerais dos sistemas tetragonal e hexagonal, existe somente uma direção em que a luz se desloca dessa maneira, não sofrendo reorientação. Essa direção é paralela ao eixo cristalográfico *c*, e a luz vibra em todas as direções do plano basal (Fig. 13.12a). Por essa razão, o eixo *c* é denominado de **eixo óptico** e os minerais tetragonais e hexagonais são chamados de **uniaxiais.** Isso os distingue dos cristais ortorrômbicos, monoclínicos e triclínicos (ver Capítulo 6), que possuem dois eixos ópticos e por isso são chamados de **biaxiais.**

Quando a luz se desloca dentro de um cristal uniaxial em uma direção qualquer que não seja paralela ao eixo *c*, ela se divide em dois raios de luz, que se propagam com velocidades diferentes. (Fig. 13.12b). Um deles, denominado **raio ordinário (O)**, é reorientado para vibrar no plano basal; o outro, denominado **raio extraordinário (*E*)**, vibra em ângulos perpendiculares ao primeiro; portanto, em um plano que inclui o eixo *c*. Esse plano é denominado de *secção principal*, sendo infinitas as possibilidades de planos desse tipo. A natureza desses dois raios de luz pode ser explicada da seguinte maneira. Assuma que a direção do feixe de raios incidentes é variada, podendo fazer todos os ângulos possíveis com os eixos do cristal e que a distância em que o raio se desloca pode ser medida a cada instante. Dessa forma, teremos:

1. Um raio, cujas ondas vibram sempre no plano basal, se desloca sempre a uma mesma distância em um determinado tempo. Sua superfície pode ser representada por uma esfera e, como ele age como a luz ordinária, ele é denominado de *raio ordinário (raio O)*.
2. O outro raio, com ondas que vibram no plano que inclui o eixo cristalográfico *c*, se desloca a diferentes distâncias em um determinado tempo, dependendo da orientação do feixe dos raios incidentes. Se forem plotadas as distâncias variáveis percorridas por esse raio de luz, deno-

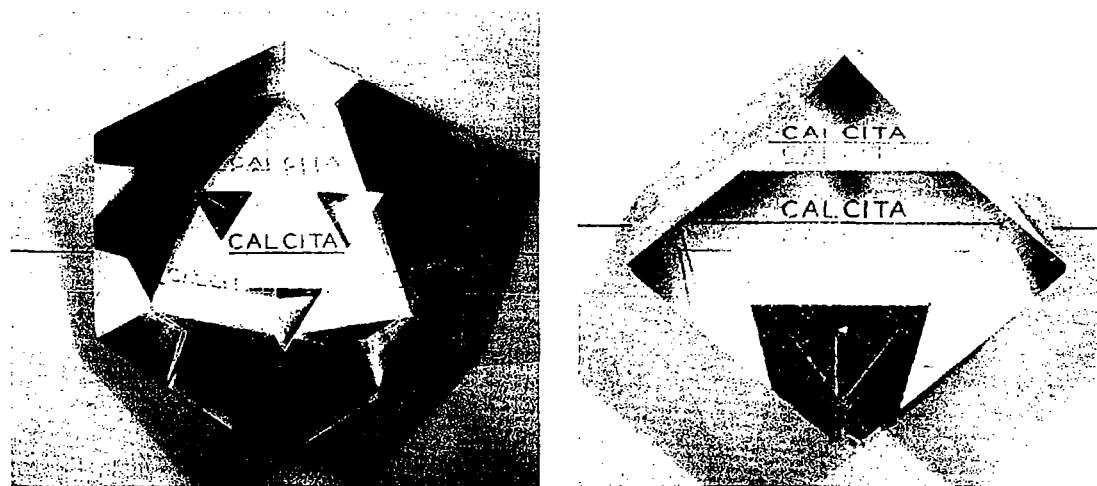



FIGURA 13.12 (a) Cristal de calcita com uma face triangular cortada perpendicularmente ao eixo cristalográfico *c*. Olhando-se através desta faceta, significa estar olhando para o cristal paralelamente ao eixo *c* (que é também o eixo óptico). Nessa orientação, a calcita não exibe dupla refração. (b) Calcita exibindo dupla refração quando observada perpendicularmente a uma face romboédrica. A duplicação da palavra "calcita" no topo da fotografia é vista obliquamente através de uma face cortada paralela à (0001). Veja o texto para maiores detalhes. (Amostras do Museu de Mineralogia de Harvard).

minado de *raio extraordinário (raio E),* será delineado um elipsoide de revolução, cujo eixo principal é também o eixo óptico do cristal.

Os cristais uniaxiais são divididos em dois grupos ópticos: positivo e negativo. Eles são *positivos* quando o raio *O* tem a maior velocidade e *negativos* quando o raio *E* tem a maior velocidade. Seções transversais das superfícies que representam as velocidades dos raios são mostradas na Fig. 13.13. Em ambos os cristais, positivo ou negativo, os raios *O* e *E* têm a mesma velocidade quando se deslocam ao longo do eixo óptico *c*. Mas a diferença nas suas velocidades se torna progressivamente maior à medida que a direção de propagação da luz se afasta do eixo óptico, até alcançar um máximo de 90° desse eixo.

Uma vez que os dois raios de luz têm velocidades diferentes, existem também diferentes índices de refração nos cristais uniaxiais. Para cada direção principal de vibração dos raios, existe associado um índice de refração principal. O índice de refração relacionado à vibração ao longo do raio ordinário é designado como ω (ômega), enquanto o índice associado com o raio extraordinário é denominado de ϵ (épsilon) ou ϵ′. Nos cristais positivos, o raio *O* tem uma velocidade maior do que o raio *E* e o índice de refração ω é menor do que o índice ϵ. Mas nos cristais negativos, onde o raio *E* tem a maior velocidade, ω é maior do que ϵ. Os dois índices de refração principais dos cristais uniaxiais são ω e ϵ e a diferença entre eles é chamada de **birrefringência**.

A **indicatriz uniaxial** é uma figura geométrica que auxilia na visualização da relação dos índices de refração e das direções de vibração da luz, que são perpendiculares à direção com que a luz se propaga dentro de um cristal. Para cristais positivos, a indicatriz é um esferoide de revolução alongado (Fig. 13.14a); para cristais negativos, é um esferoide de revolução achatado (Fig. 13.14b). Nesses elipsoides, as linhas radiais são proporcionais aos índices de refração. Se a luz se desloca paralelamente ao eixo óptico, ela não sofre dupla refração, mas se move através do cristal como o raio ordinário, com ondas vibrando em todas as direções do plano basal. Isto explica porque a luz se propagando ao longo do eixo *c* da calcita produz uma única imagem (Fig. 13.12a). Existe um único índice de refração para todas essas vibrações, que é proporcional ao raio da circunferência equatorial da indicatriz óptica.

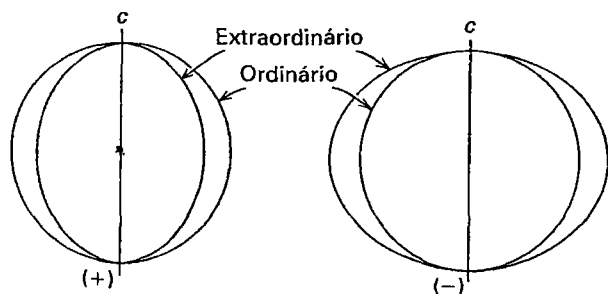



FIGURA 13.13 Superfícies de velocidade dos raios de luz em cristais uniaxiais.

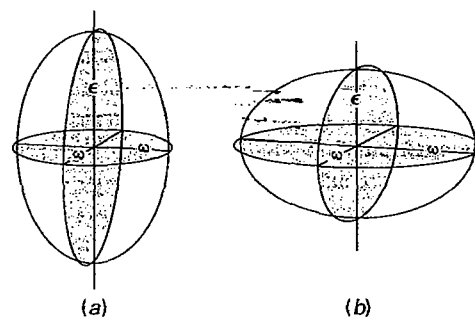



FIGURA 13.14 Indicatriz óptica dos cristais uniaxiais. (a) Positivo. (b) Negativo.

Se considerarmos a luz se deslocando perpendicularmente ao eixo óptico, ela sofrerá **dupla refração**. As ondas do raio ordinário continuam a vibrar no plano basal e o índice de refração associado, ω, continua a ser o raio equatorial da indicatriz óptica. As direções de vibração das ondas do raio extraordinário estão a ângulos retos tanto da direção de vibração das ondas ordinárias quanto da direção de propagação da luz. Portanto, nesse caso especial, a vibração será paralela ao eixo óptico. O eixo de revolução da indicatriz é então proporcional à ϵ, correspondendo ao índice de refração maior nos cristais positivos e ao índice menor nos cristais negativos. A luz se movendo através de um cristal em uma direção qualquer origina dois raios: (1) o raio *O*, com as ondas vibrando no plano basal, sendo ω o índice de refração associado; e (2) o raio *E* com ondas vibrando na secção principal em uma direção perpendicular à direção de propagação. O comprimento do raio ao longo dessa linha de vibração é ϵ′, que corresponde a um valor de índice de refração situado entre ω e ϵ.

A indicatriz uniaxial mostra que (1) ω pode ser determinado em qualquer grão mineral e somente este índice é possível de ser medido quando a luz se desloca paralelamente ao eixo óptico; (2) ϵ pode ser medido somente quando a luz se desloca perpendicularmente ao eixo cristalográfico *c*; e (3), em um grão orientado aleatoriamente, é possível medir, além de ω, um índice intermediário entre ω e ϵ, aqui chamado de ϵ′. Quanto menor o ângulo entre a direção de propagação da luz e a normal ao eixo óptico *c*, menor é o valor entre ϵ′ e o verdadeiro índice de refração ϵ.

Cristais uniaxiais entre polaroides cruzados

Extinção

Como os cristais isotrópicos ficam pretos (extintos) em qualquer posição sob polaroides cruzados, eles podem ser distinguidos facilmente dos cristais anisotrópicos. No entanto, existem condições especiais em que os cristais uniaxiais também ficam extintos quando observados sob polaroides cruzados. Uma dessas condições é quando a luz se desloca paralelamente ao eixo óptico. Movendo-se nessa direção, a luz do polarizador passa através do cristal como se fosse uma substância isotrópica e é completamente barrada pelo analizador. A outra condição especial é quando a direção de vibração da luz que sai do polarizador coincide exatamente com uma das direções

principais de vibração da luz no cristal, que correspondem aos eixos principais da indicatriz uniaxial. Nessa situação, a luz atravessa o cristal como o raio *O* ou como raio *E* e é completamente eliminada pelo analizador e o cristal exibe outra posição de **extinção***. À medida que o cristal é girado dessa posição em que está extinto, ele vai ficando progressivamente mais claro até atingir uma iluminação máxima a 45° da posição de extinção. Existem quatro posições de extinção em um giro de 360°, cada uma se repetindo a 90°.

Interferência

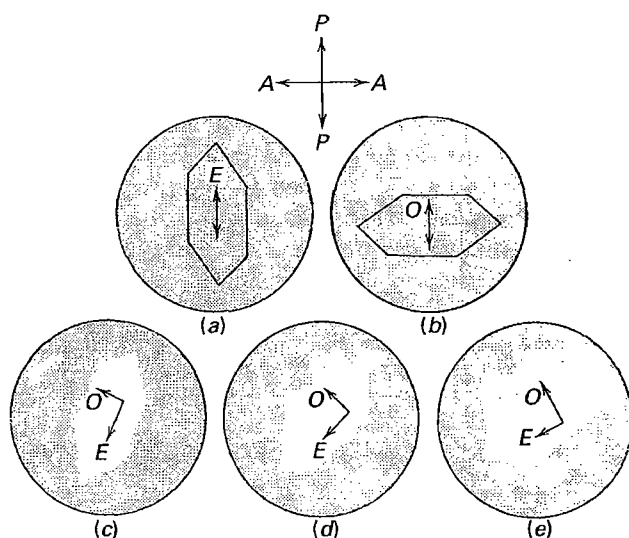
Quando o cristal é girado de uma posição de extinção para outra, ele modifica o comportamento da luz polarizada. A Figura 13.15 representa 5 posições diferentes de uma secção prismática de quartzo, alongada na direção do eixo cristalográfico *c*. Considera-se na figura que a luz do polarizador está emergindo perpendicularmente à página e vibra na direção *P–P* e que a direção de vibração do analizador é *A–A*. O cristal em (a) está numa posição de extinção e a luz que o atravessa tem o raio *E* vibrando paralelamente ao eixo *c* do cristal. Em (b), a 90° dessa posição, o cristal também está em posição de extinção, mas agora é o raio *O* que o atravessa, vibrando na direção *P–P*. Quando o mineral é girado e colocado nas posições intermediárias como em (c), (d) e (e), a luz polarizada que penetra o cristal é dividida em dois componentes. Um dos componentes corresponde ao raio O, vibrando no plano basal; o outro é o raio *E*, vibrando na secção principal. Em (c), a maior parte da luz é transmitida pelo raio *E*, mas em (e) ela é transmitida principalmente pelo raio *O*. Em (d), na posição de 45° da extinção, a quantidade de luz transmitida por *O* e *E* é igual.

FIGURA 13.15 Cristal prismático de quartzo entre polaroides cruzados, mostrando a direção dos raios *O* e *E*.

Quando esses raios provenientes do cristal penetram no analizador, cada um é desdobrado em um raio *O* e um raio *E*, gerando uma onda resultante que vibra na direção E-W, que é a direção de vibração do analisador, e assim consegue atravessar esse segundo polarizador. Durante sua passagem pelo cristal, os dois raios se deslocam com velocidades diferentes. Quando emergem do cristal, existe então uma diferença de fase entre eles, porque um está se deslocando à frente do outro. A diferença com que um raio fica à frente do outro (denominado de retardo), depende da diferença de velocidade entre eles e da espessura do cristal atravessado. Como ambos os raios geram uma onda resultante que vibra no mesmo plano do analisador, eles passam a sofrer interferência. Para a luz monocromática, se um raio é um número inteiro (n=1,2,3, etc..) de comprimentos de onda ($n\lambda$) atrás do outro, diz-se que ele está retardado em relação ao outro [o retardo (Δ) é definido como $\Delta = n\lambda$, com n=1,2,3, etc..]. Essas condições de interferência resultam em um escurecimento do cristal. Por outro lado, se a diferença entre as velocidades for $\lambda/2$, $3\lambda/2$, ou de uma forma geral, $\Delta = n + \frac{1}{2}\lambda$, as ondas se reforçam umas às outras para produzir o máximo de iluminação.

Cada comprimento de onda possui suas próprias condições críticas quando a interferência produz escurecimento no cristal. Consequentemente, quando é utilizada luz branca, o "escurecimento" para um comprimento de onda significa a sua eliminação do espectro, e sua cor complementar fica visível. As cores produzidas são chamadas de **cores de inteferência**. Existem diferente *ordens* de interferência que dependem de as cores resultarem de uma diferença de velocidade de $1\lambda, 2\lambda, 3\lambda, \ldots, n\lambda$.

Elas são então chamadas de cores de interferência de primeira ordem, de segunda ordem, de terceira ordem, e assim por diante, como indicado na tabela de cores de interferência no final deste texto.

As cores de interferência dependem de três fatores: orientação óptica do cristal, espessura e **birrefringência**, que é a diferença entre os dois índices de refração extremos de um cristal (isto é, $\omega - \epsilon$ para cristais negativos e $\epsilon - \omega$ para cristais positivos). A birrefringência é uma característica intrínseca de um determinado mineral, assim como seus índices de refração. A tabela de cores de interferência (no final desse texto) é uma representação gráfica da relação entre o retardo (Δ), a birrefringência e a espessura do cristal. A tabela mostra a sequência normal de cores de interferência em polaroides cruzados, da esquerda para a direita. Cada cor resulta de um retardo específico, como expresso em nanometros (nm) ao longo da base da tabela. O retardo e a cor resultante dependem da espessura do cristal. A espessura da estampa é dada na escala vertical esquerda, em micrômetros (μm). Os valores de birrefringência ($n_2 - n_1$) estão listados no topo da tabela, com linhas radiais a partir do canto inferior esquerdo, representando valores de igual birrefringência em função da espessura do cristal. Resumindo, a tabela de cores de interferência é uma representação gráfica da fórmula $\Delta = d(n_2 - n_1)$, que expressa que o retardo (Δ) é uma função da espessura do cristal (d) e da birrefringência ($n_2 - n_1$).

* N. de R. T.: Quando a direção de vibração da luz que sai do polarizador coincide com uma das direções principais de vibração da luz no cristal (que coincidem com a direção dos eixos principais da indicatriz óptica), a luz não sofre o fenômeno da dupla refração e atravessa o cristal vibrando na direção *P-P*, sendo então barrada pelo analizador, que só permite a passagem de luz que vibra na direção *A-A*.

Se variarmos continuamente a direção da luz, de paralela à perpendicular ao eixo óptico, haverá um incremento contínuo nas cores de interferência. Para uma determinada orientação cristalina, quanto mais espesso for o cristal e maior for a birrefringência, maior será a ordem da cor de interferência. Se uma fatia de um cristal tiver espessura uniforme, como em um fragmento de clivagem ou em uma estampa delgada, ela apresentará uma só cor de interferência. Já em fragmentos de minerais, a espessura é variável e essa irregularidade se reflete na variação das suas cores de interferência.

Placas acessórias

No microscópio de polarização são utilizadas placas acessórias para produzir cores de interferência conhecidas. Essas placas são a de gipso, de mica e a cunha de quartzo. Todas essas placas são construídas de tal forma que o raio de luz mais rápido (que corresponde à direção de vibração do menor índice de refração) é paralelo ao maior alongamento da placa. A *placa de gipso* é obtida clivando-se um cristal de gipsita até uma espessura tal que se produza uma cor de interferência vermelha uniforme quando observada em um microscópio com fonte de luz branca, denominado de *vermelho de primeira ordem*. A *placa de mica* é feita com uma fina película de mica, clivada até uma espessura que produza uma cor de interferência correspondente a um quarto do comprimento de onda da luz amarela. Por essa razão, ela é chamada também de *placa de um quarto de comprimento de onda*. A cunha de quartzo é uma placa alongada de quartzo, cortada na forma de uma cunha, com a direção de vibração do raio mais rápido (ω) paralelo ao seu alongamento e do raio mais lento (ϵ) perpendicular ao alongamento. À medida que a cunha é inserida no microscópio e espessuras cada vez maiores do quartzo vão passando pelo campo de observação, a diferença de retardo entre os raios também é incrementada, produzindo-se uma sucessão de cores de interferência. O número de ordens das cores depende do ângulo da cunha; quanto maior o ângulo, maior o número de ordens por unidade de comprimento.

Cristais uniaxiais em luz polarizada convergente

As **figuras de interferência** são resultantes de situações particulares de interferências da luz e são possíveis de observar quando secções de cristais orientados corretamente são examinadas com luz polarizada convergente. Para ser possível observar essas figuras, o microscópio polarizador (normalmente utilizado como um ortoscópio) é transformado em um conoscópio, inserindo-se abaixo da platina uma lente condensadora, o que possibilita que se observe o mineral em luz fortemente convergente, com uma lente de grande aumento (100X é a melhor). A figura de interferência é observada sob luz polarizada cruzada, inserindo-se ainda uma lente de Bertrand e olhando através da ocular (ou removendo a ocular e olhando diretamente dentro do tubo do microscópio).

A principal figura de interferência de um cristal uniaxial, denominada de figura de eixo óptico (Fig. 13.16) é observada quando a secção do mineral examinado foi cortada perpendicularmente ao eixo cristalográfico *c*. Nessa situação, não existe dupla refração para os raios centralizados da lente convergente, pois eles se deslocam paralelamente ao eixo óptico do cristal; os outros raios atravessam o mineral em direções não paralelas ao eixo *c* e são desdobrados em raios *O* e *E* e têm seus retardos aumentados à medida que a obliquidade em relação ao eixo *c* aumenta. A interferência desses raios produz círculos concêntricos constituídos de diferentes cores de interferência. O centro é preto, sem interferência, mas em direção contrária ao centro, observam-se círculos com cores de interferência de primeira ordem, de segunda ordem, de terceira ordem, e assim sucessivamente. Se a secção do mineral tiver uma espessura uniforme, não se nota diferença quando ele é movido horizontalmente. Se, no entanto, a espessura varia, como em um fragmento mineral cortado em cunha, a posição das cores varia com o movimento horizontal. Na parte mais fina, haverá somente cor cinza de primeira ordem, mas se o cristal é movido de tal maneira que a luz passa por partes cada vez mais espessas, todas as cores de primeira ordem vão aparecer. À medida que o cristal se torna mais espesso, o retardo entre os dois raios aumenta o suficiente para aparecerem cores de segunda ou terceira ordem e até superiores.

A razão pela qual uma cruz negra se superpõe aos anéis de cores de interferência é porque essas direções de vibração são paralelas ou aproximadamente paralelas às direções do polarizador e do analizador e assim nenhuma luz passa através deles. Deste modo, forma-se uma cruz negra, como mostrado na Fig. 13.16b, onde os traços radiais indicam as direções de vibração do raio *E* e do raio *O*.

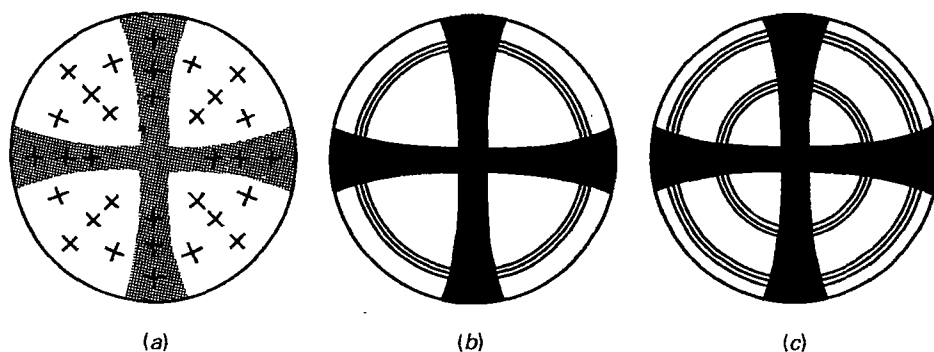



FIGURA 13.16 Figuras de interferência de cristais uniaxiais. (a) Os traços radiais indicam as direções de vibração do raio *E*; os traços tangenciais indicam as direções de vibração do raio *O*. (b) e (c) mostram as curvas isocromáticas.

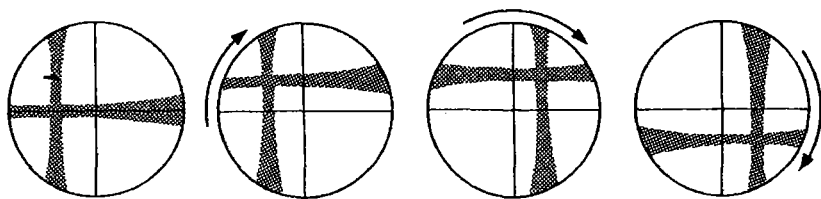



FIGURA 13.17 Posições de uma figura de interferência de eixo óptico não centrado, com uma rotação da platina do microscópio no sentido horário.

A Fig. 13.16 ilustra uma figura de eixo óptico centrada, obtida em uma secção de um cristal cujo eixo *c* coincide com o eixo do microscópio; quando a platina é girada, não se observa movimento da figura. Se o eixo óptico do cristal faz um determinado ângulo com o eixo do microscópio, a cruz não se forma simetricamente no campo do microscópio (Fig. 13.17). Nesse caso, quando a platina é girada, o centro da cruz se move em um padrão circular, mas os braços da cruz se deslocam paralelamente às direções de vibração do polarizador e do analizador. Mesmo se a inclinação do eixo óptico do cristal é tão grande que o centro da cruz não aparece, ao girar o cristal, os braços da cruz, ao se moverem ao longo do campo do microscópio, mantêm seu paralelismo às direções de vibração dos polarizadores.

Uma **figura flash** é uma figura de interferência produzida por um cristal uniaxial quando seu eixo óptico é perpendicular ao eixo do microscópio; isto é, quando um cristal tetragonal ou hexagonal é observado ao microscópio em uma face da zona prismática. Quando o cristal está em uma posição de extinção, a figura de interferência é uma cruz mal-definida que ocupa a maior parte do campo de observação do microscópio. Ao girar a platina, a cruz se divide em duas hipérboles que rapidamente saem do campo de visão nos quadrantes que contêm o eixo óptico. A cruz se forma porque a luz convergente é dividida em raios *E* e *O* com a maioria das direções de vibração paralela ou quase paralela às direções de vibração do polarizador e do analisador. Uma figura flash centrada indica a direção de vibração do raio *E* e indica que nessa direção é possível obter o valor verdadeiro de ϵ à luz plano-polarizada.

Determinação do sinal óptico

A placa de mica, a placa de gipso ou a cunha de quartzo podem ser utilizadas em figuras de interferência uniaxiais para determinar o **sinal óptico**, isto é, determinar se o cristal é positivo ou negativo. Essas placas são inseridas em uma fenda na lateral do tubo do microscópio, abaixo do analisador, em uma posição tal que as suas direções de vibração fazem um ângulo de 45° com as direções de vibração dos polaroides (polarizador e analizador).

Foi discutido anteriormente que numa figura de interferência perpendicular ao eixo óptico o raio *E* vibra radialmente e o raio *O* vibra tangencialmente. Utilizando-se uma placa acessória na qual se conhecem as direções de vibração dos raios mais lento e mais rápido pode-se determinar se o raio *E* do cristal é o mais lento (cristal positivo) ou se é o mais rápido (cristal negativo) em comparação com o raio *O*, ou seja, determinar o seu sinal óptico. Na maioria das vezes, a direção de vibração do raio mais lento faz um ângulo reto com o maior alongamento da placa acessória e esta informação está marcada no seu suporte metálico. No entanto, recomenda-se checar as direções de vibração dos raios lento e rápido antes de utilizar as placas acessórias. O princípio de funcionamento de todas as placas acessórias é o mesmo: adicionar ou subtrair retardos dos raios *E* e *O* do cristal.

Se a *placa de mica* for inserida em uma figura uniaxial de eixo óptico onde o raio ordinário é o mais lento (cristal negativo), a interferência causada pela placa reforça as cores de interferência nos quadrantes SE e NW, fazendo com que elas se desloquem levemente em direção ao centro da figura. Ao mesmo tempo, nos quadrantes NE e SW ocorre subtração de retardos, o que faz com que as cores se desloquem levemente do centro para os bordos. O efeito mais marcante provocado pela placa de mica é a formação de dois pontos negros próximo ao centro da cruz negra nos quadrantes onde ocorre subtração de retardos (Fig. 13.18).

A *placa de gipso* normalmente é utilizada para determinar o sinal óptico quando não são vistas cores de interferência na figura de eixo óptico, ou quando só se observam cores de primeira ordem. Ela produz o efeito de superpor a cor vermelha de primeira ordem na figura de interferência. Se a figura apre-

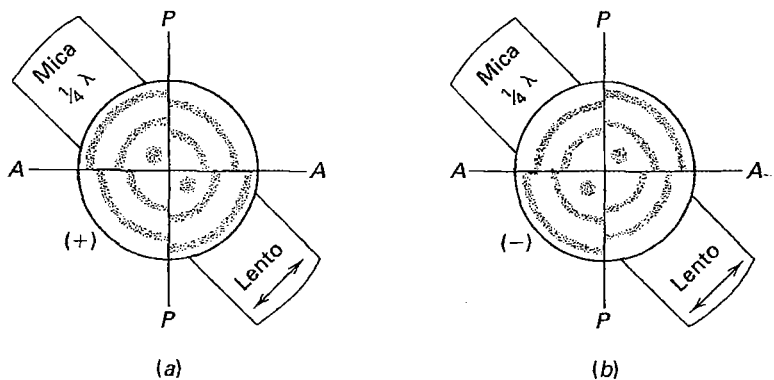



FIGURA 13.18 Determinação do sinal óptico utilizando a placa de mica.

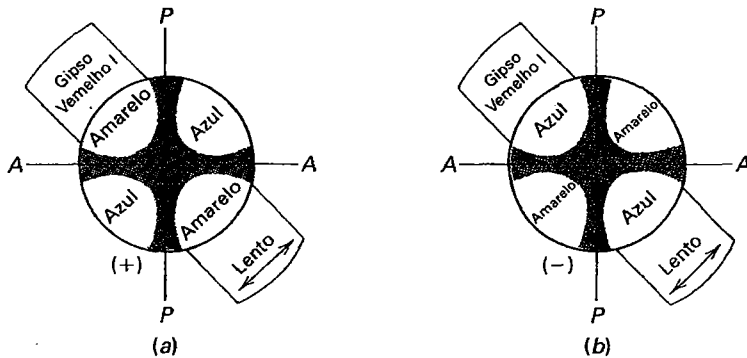



FIGURA 13.19 Determinação do sinal óptico com a placa de gipso.

sentar diferentes cores de interferência, é melhor observar o efeito causado sobre o cinza de primeira ordem próximo ao centro da cruz negra. Nos quadrantes onde há adição de retardos, o vermelho mais o cinza produz a cor azul; nos outros quadrantes, o vermelho menos o cinza produz a cor amarela. Assim, o arranjo de cores em cristais positivos será: amarelo nos quadrantes SE–NW e azul nos quadrantes NE–SW; em cristais negativos ocorre o contrário, com o seguinte arranjo de cores: amarelo nos quadrantes NE–SW e azul em SE–NW. Sugere-se que o leitor pinte essas cores na Fig. 13.19.

A *cunha de quartzo* é mais eficaz para determinar o sinal óptico quando a figura de eixo óptico apresenta várias cores de interferência, preferencialmente de segunda e terceira ordens (ou superiores). A parte inicial da cunha que é introduzida no microscópio é a mais fina. Quando há uma soma dos retardos da cunha e do cristal, as cores de interferência em quadrantes opostos aumentam progressivamente à medida que a cunha vai sendo inserida. Se os retardos são subtraídos, ocorre o contrário e as cores de interferência diminuem progressivamente. Assim, à medida que a cunha de quartzo é inserida no tubo do microscópio em uma figura de eixo óptico de um cristal negativo, as bandas de cores nos quadrantes SE–NW se movem em direção ao centro da cruz negra e desaparecem. Ao mesmo tempo, as cores nos quadrantes NE–SW se movem para fora da figura. Efeito semelhante é observado em um cristal positivo, mas as bandas de cores se movem em direções opostas, ou seja, para fora do centro nos quadrantes SE–NW e em direção ao centro nos quadrantes NE–SW.

Sinal de elongação

Cristais hexagonais e tetragonais geralmente são alongados na direção do eixo cristalográfico c ou têm clivagem prismática, o que permite que sejam quebrados em fragmentos também alongados na direção do eixo c. Se essa orientação é conhecida, pode-se determinar o sinal óptico girando-se o mineral alongado a 45° da posição de extinção e inserindo-se a placa de gipso. É muito comum que a cor de interferência observada em grãos pequenos seja o cinza de primeira ordem. Se há um acréscimo nas cores de interferência (a cor cinza do mineral mais o vermelho de primeira ordem da placa de gipso = azul), significa que o raio lento da placa de gipso foi sobreposto ao raio lento do mineral. Se isso também é a direção de alongamento, significa que o raio E é o lento (ϵ é o maior índice de refração) e o mineral tem elongação positiva e é também opticamente positivo. Quando o raio lento do gipso é paralelo ao alongamento do grão mineral e as cores de interferência diminuem (cinza do mineral menos o vermelho de primeira ordem do gipso = amarelo), significa que o mineral tem elongação negativa e é também opticamente negativo (Fig. 13.20).

De forma comum, as cores de interferência de grãos pequenos são cinzas de primeira ordem. Assim, na superposição do vermelho de primeira ordem, a adição resulta em uma cor azul e a subtração, em uma cor amarela.

Absorção e dicroísmo

Na discussão anterior sobre luz polarizada, foi comentado que em alguns cristais de turmalina a absorção de um dos raios de luz pode ser praticamente completa, enquanto para o outro raio de luz a absorção é insignificante. Embora seja menos comum, outros cristais também podem exibir esse mesmo fenômeno. Na turmalina, o fato da absorção do raio O ser a maior é expresso como: absorção= $O > E$ ou $\omega > \epsilon$. Em outros cristais, certos comprimentos de onda podem ser absorvidos em uma direção e as cores complementares são então transmitidas. Assim, o cristal pode exibir cores diferentes em diferentes direções de vibração e diz-se então que ele é *dicroico*. O dicroísmo é expresso por suas cores, como por exemplo, O ou ω = amarelo, E ou ϵ = rosa. A absorção é independente de outras propriedades e é considerada uma propriedade óptica fundamental dos cristais, como os índices de refração.

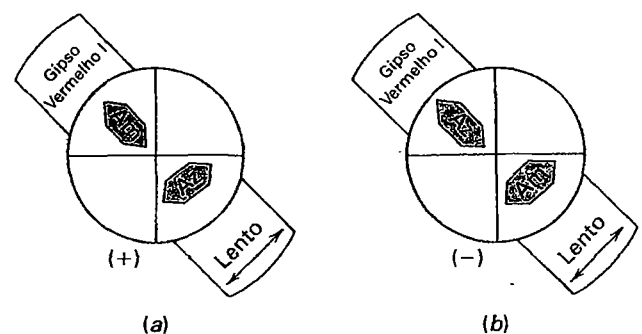



FIGURA 13.20 Determinação do sinal de elongação com a placa de gipso. Nos diagramas, Am=amarelo, Az=azul. (a) Elongação positiva. (b) Elongação negativa.

Cristais biaxiais

Cristais ortorrômbicos, monoclínicos e triclínicos são chamados opticamente biaxiais, porque eles têm duas direções de propagação da luz em que a birrefringência é zero (a luz não é reorientada). Esses minerais são caracterizados por três índices de refração. Em cristais uniaxiais existe somente uma direção em que esse fenômeno acontece e os minerais são caracterizados por dois índices de refração.

A luz se propagando através de um cristal biaxial, exceto ao longo de um dos eixos ópticos, se desloca como dois raios com planos de vibração perpendiculares entre si. As velocidades dos raios são diferentes entre si e variam conforme a direção cristalográfica em que se deslocam. As direções de vibração do raio mais rápido (*X*) e do raio mais lento (*Z*) são perpendiculares entre si. A direção perpendicular ao plano formado por *X* e *Z* é designada como *Y*. Nos cristais biaxiais existem três índices de refração, resultantes da vibração dos raios de luz em cada uma dessas direções ópticas principais. A diferença numérica entre os índices de refração máximo e mínimo é chamada de **birrefringência**. Várias letras e símbolos têm sido utilizados para designar os índices de refração dos cristais biaxiais, mas os que são mais aceitos geralmente são as letras do alfabeto grego, como mostrado abaixo:

Índice*		Direção	Velocidade do raio
(alfa)	α menor	X	maior
(beta)	β médio	Y	intermediária
(gama)	γ maior	Z	menor

*Outras designações equivalentes: $\alpha = nX$, n_x, N_x, N_p; $\beta = nY$, n_y, N_y, N_m; $\gamma = nZ$, n_z, N_z, N_g.

A indicatriz biaxial

A indicatriz biaxial é uma visualização gráfica dos valores relativos dos três principais índices de refração, que é utilizada da mesma maneira que a indicatriz uniaxial. Sua forma geral (Fig. 13.21a) é a de um elipsoide triaxial, onde os três eixos são perpendiculares entre si e coincidem com as direções ópticas principais *X*, *Y* e *Z*. O comprimento dos semieixos é proporcional aos índices de refração: α ao longo de *X*, β ao longo de *Y* e γ ao longo de *Z*. Seções transversais ao longo desse elipsoide triaxial são representadas por elipses (Fig. 13.21b e c), com exceção de duas direções em que as **seções** são **circulares** (na Fig 13.21 c) com o seu raio simbolizado pela letra *S*.

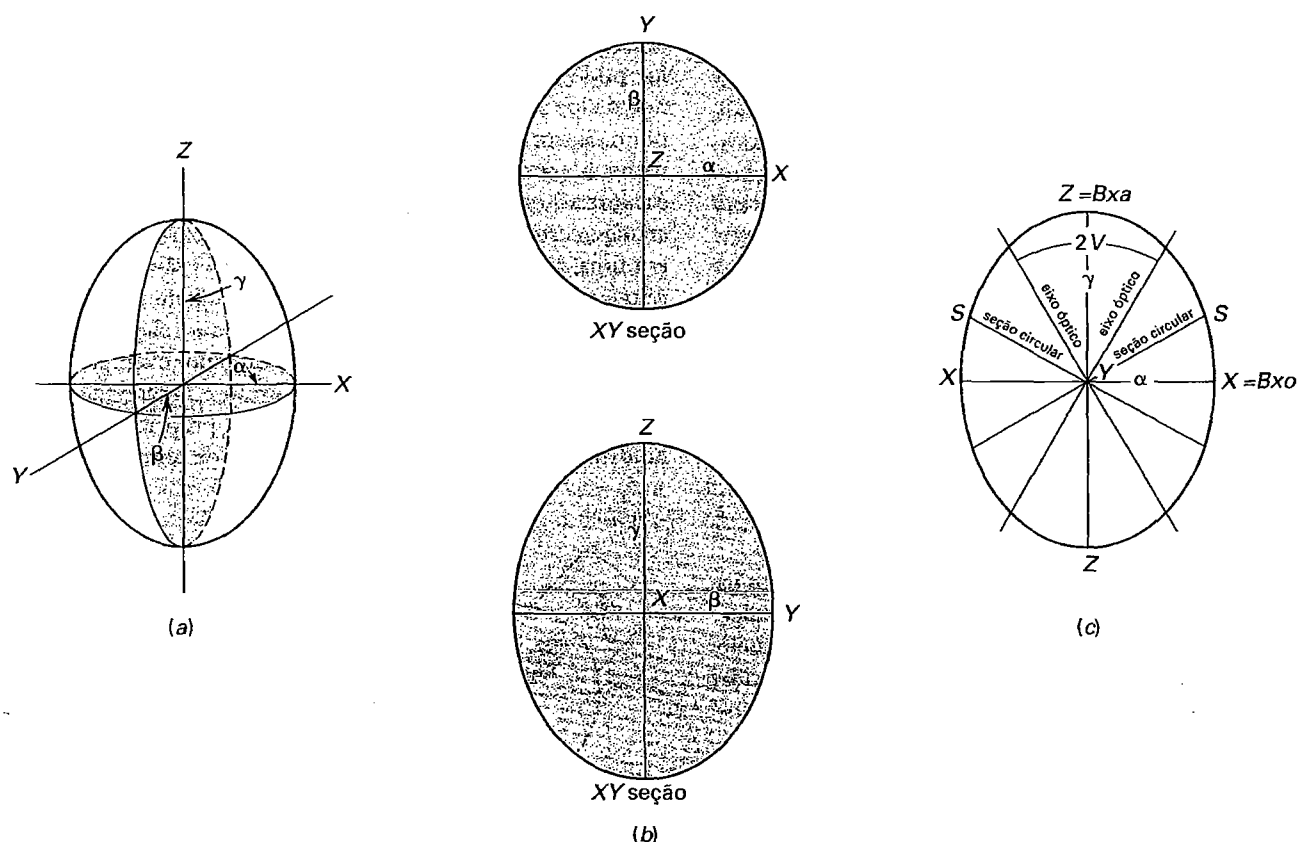



FIGURA 13.21 (a) Indicatriz biaxial onde o comprimento dos três eixos principais representa os índices de refração α, β e γ, medidos ao longo das direções ópticas *X*, *Y* e *Z*. (b) e (c) Seções transversais principais cortando a indicatriz biaxial de um cristal positivo. A seção em (c) mostra a posição das duas seções circulares, com os eixos ópticos perpendiculares a elas.

As duas direções perpendiculares a essas secções circulares são denominadas de *eixos ópticos,* e o plano XZ onde elas se localizam é denominado de **plano óptico**. A direção Y perpendicular a este plano é denominada de **normal óptica**. A luz se movendo ao longo dos eixos ópticos e vibrando nas secções circulares não tem birrefringência e, portanto, tem um único índice de refração, correspondendo ao valor β. O eixo óptico de um cristal uniaxial é idêntico aos dois eixos ópticos dos cristais biaxiais, porque a luz se movimentando paralelamente a este eixo vibra também em uma secção circular, com um índice de refração constante.

A variação dos índices de refração corresponde a uma variação no comprimento dos eixos da indicatriz biaxial. Alguns cristais são quase uniaxiais e, neste caso, o índice de refração intermediário β tem um valor muito próximo de α ou de γ. Se β tem um valor próximo de α, a secção circular faz um ângulo pequeno com o plano XY e o eixo óptico faz o mesmo ângulo com a direção Z. Este é o ângulo V e o ângulo entre os dois eixos ópticos, conhecido como **ângulo óptico**, é denominado **ângulo 2*V***. Este ângulo óptico é sempre agudo e, como neste caso é cortado ao meio por Z, este vetor (Z) é denominado então *bissetriz aguda* (Bxa); X é a bissetriz obtusa (Bxo), porque ele divide ao meio o ângulo obtuso entre os dois eixos ópticos. Quando Z é a Bxa, como neste exemplo, o cristal é denominado opticamente positivo.

Se β é mais próximo de γ do que de α, o ângulo agudo entre os eixos ópticos é dividido ao meio pelo vetor X e o ângulo obtuso é dividido ao meio pelo vetor Z. Neste caso, o vetor X é a Bxa e o cristal é opticamente negativo. Quando β está exatamente no meio de α e de γ, o ângulo óptico é de 90°.

A relação entre o ângulo óptico e os índices de refração é expressa pela fórmula (a). Um valor aproximado pode ser calculado pela fórmula simplificada (b).

$$\text{(a)}\quad \cos^2 V_x = \frac{\gamma^2(\beta^2 - \alpha^2)}{\beta^2(\gamma^2 - \alpha^2)}$$

$$\text{(b)}\quad \cos^2 V_x = \frac{\beta - \alpha}{\gamma - \alpha}$$

O erro usando a fómula simplificada (b) é maior à medida que aumenta a birrefringência e o valor de V e sempre fornece valores de V' menor do que o valor do ângulo V verdadeiro. Deve-se levar em conta ainda que, usando qualquer uma das fórmulas acima, calcula-se somente o valor de V, que é *a metade* do valor do ângulo óptico ($2V$) e que ele é calculado como X sendo a bissetriz. Assim, quando $V < 45°$, o cristal é negativo, mas quando $V > 45°$, o cristal é positivo.

Orientação óptica em cristais biaxiais

A orientação da indicatriz óptica é uma característica óptica fundamental. Essa orientação é expressa pela relação entre as direções ópticas principais X, Y e Z (também denominadas de vetores ópticos) e os eixos cristalográficos a, b e c.

Em *cristais ortorrômbicos,* cada um dos eixos cristalográficos coincide com uma das direções ópticas. Por exemplo, a orientação óptica da anidrita é $X=c$, $Y=b$ e $Z=a$. Para indicar a posição da indicatriz óptica em um cristal ortorrômbico, geralmente é informada somente a coincidência de dois dos vetores ópticos com os eixos cristalográficos.

É difícil e por vezes até impossível determinar as direções axiais em grãos microscópicos de alguns minerais. Para isto, é necessário utilizar um fragmento orientado por estudos com raios X, ou obtido de um cristal onde se tenha identificado as faces cristalinas. No entanto, mesmo em grãos pequenos, a orientação pode ser expressa em relação à clivagem. Grãos que são quebrados ou pulverizados tendem a se depositar ao longo das faces de clivagem, que em cristais ortorrômbicos normalmente é do tipo pinacoidal ou prismática. Por exemplo, a barita tem clivagem nas direções {001} e {210} e a maioria dos grãos se deposita sobre faces que clivaram nessas direções. Os fragmentos que se depositam segundo {001} adquirem uma forma losangular (Fig. 13.22a) e tem uma **extinção simétrica**. Isto é, a posição de extinção faz um ângulo igual com qualquer um dos limites das faces de clivagem. Os fragmentos depositados em {210} têm **extinção paralela** (Fig. 13.22b). Esses dois tipos de extinção, simétrica e paralela, são característicos dos minerais ortorrômbicos.

A barita é positiva (+), $X=c$, $Y=b$ e $Z=a$. Logo, grãos depositados em {001} exibirão uma figura de interferência de Bo centrada e pode-se determinar β, que está na direção de b e γ que está na direção de a. Grãos que apresentam extinção paralela não fornecem uma figura de interferência centrada, mas pode-se medir α, que neste caso é paralelo a c.

Em *cristais monoclínicos,* um dos vetores ópticos principais (X, Y ou Z) da indicatriz coincide sempre com o eixo cristalográfico b; as outras duas direções estão no plano a-c do cristal. É possível saber a orientação da indicatriz óptica indicando qual vetor óptico coincide com a direção do eixo cristalográfico b e medindo o **ângulo de extinção**, que é o ângulo entre o eixo cristalográfico c e um dos outros vetores

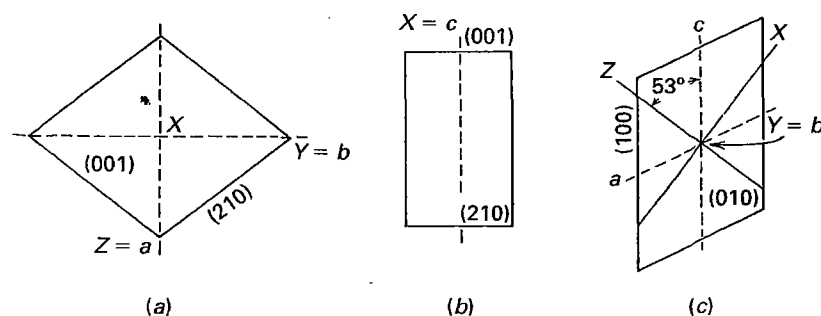



FIGURA 13.22 Orientação óptica. (a) Seção de barita segundo {001} exibindo extinção simétrica. (b) Seção de barita em {210} exibindo extinção paralela. (c) Seção de gipsita em {010} exibindo extinção oblíqua.

ópticos. Se a extinção está entre os extremos positivos dos eixos a e c, o ângulo é positivo; se está entre $+c$ e $-a$, o ângulo é negativo. No gipso, $Y=b$ e $Z \wedge c = 53°$. Assim, um fragmento depositado na direção de clivagem {010}, fornecerá uma figura de interferência perpendicular ao plano dos eixos ópticos e pode-se determinar os valores α e γ; na posição de extinção +53° está γ e α está na posição de extinção −37° (Fig. 13.22c). Um grão depositado na direção de clivagem {100} terá extinção paralela e β pode ser medido a ângulos retos do traço de {010}. Fragmentos de cristais depositados em outras faces cristalinas na zona [001], como em {110}, também terão extinção oblíqua, mas o ângulo *de máxima extinção* só é observado em {010}. A extinção paralela indica que o grão está em uma face da zona [010] e que o índice de refração do raio vibrando paralelamente ao eixo cristalográfico b pode ser medido.

Em *cristais triclínicos*, a indicatriz óptica pode ocupar qualquer posição em relação aos eixos cristalográficos. Assim, para se obter a orientação óptica completa, é necessário informar os ângulos ϕ e ρ dos vetores ópticos principais. Na maioria dos casos, no entanto, é suficiente obter os ângulos de extinção observados em grãos depositados em faces de clivagem conhecidas.

Cristais biaxiais em luz polarizada convergente

As figuras de interferência biaxiais são obtidas e observadas da mesma forma que as figuras uniaxiais, isto é, com luz convergente, utilizando-se uma objetiva de grande aumento e a lente Bertrand. Apesar de ser possível ver figuras de interferência em seções aleatórias de cristais biaxiais, as figuras mais simétricas e informativas são as obtidas em secções perpendiculares às direções X, Y e Z, bem como nas secções perpendiculares a um dos eixos ópticos.

A denominada **figura de bissetriz aguda** é observada em um cristal cortado perpendicularmente à bissetriz aguda. Se o ângulo $2V$ é muito pequeno, existem 4 posições durante um giro de 360° em que a figura lembra a figura de eixo óptico uniaxial, ou seja, uma cruz negra circundada por bandas de diferentes cores de interferência. No entanto, quando a platina do microscópio é girada, a cruz negra se quebra em duas hipérboles que tem o máximo de separação a 45° da posição inicial, enquanto as bandas coloridas, conhecidas como *curvas isocromáticas*, assumem uma forma ovalada. As hipérboles são chamadas *isógiras* e os pontos pretos que se formam em seus centros, na posição a 45° de onde se forma a cruz negra, são chamados de *melatopos* e são resultantes de raios de luz que se deslocam ao longo do eixo óptico do cristal. Assim, a separação das isógiras aumenta com o aumento do ângulo óptico e as curvas isocromáticas são arranjadas simetricamente em torno dos *melatopos* como mostrado na Fig. 13.23. Quando o ângulo 2V excede 60°, girando a platina de 45° a partir da posição em que se forma a cruz negra, as isógiras saem do campo do microscópio; quanto maior o ângulo óptico, mais rapidamente as isógiras saem do campo do microscópio.

A porção da figura de interferência ocupada pelas isógiras é preta, porque ali a luz que está emergindo da seção tem direções de vibração que são paralelas tanto ao polarizador quanto ao analizador. Assim, a cruz negra se faz presente quando a bissetriz obtusa e a normal óptica coincidem com a direção de vibração de ambos os polaroides. A barra da cruz paralela ao plano óptico é mais estreita e mais bem definida do que a outra barra (Fig. 13.23). Uma vez que a luz se desloca ao longo do eixo óptico sem birrefringência, seus pontos de emergência são pretos em qualquer posição da figura.

O ângulo óptico aparente

A distância entre os pontos de emergência dos eixos ópticos depende não só do ângulo $2V$, mas também de β. Quando a luz se move ao longo dos eixos ópticos, o índice de refração dos cristais tem o valor β. Esses raios são refratados ao saírem do cristal, produzindo um ângulo óptico aparente, denominado de $2E$, que é maior do que o ângulo $2V$ real (Fig. 13.24). Quanto maior é o índice de refração β, maior será essa refração. Dessa forma, se dois cristais tem o mesmo ângulo $2V$, aquele que tiver o maior índice de refração β, terá o maior ângulo óptico aparente, o que resulta em um grande afastamento dos eixos ópticos quando eles emergem na figura de interferência.

Uma **figura de eixo óptico** é observada em grãos minerais que foram cortados perpendicularmente ao eixo ópti-

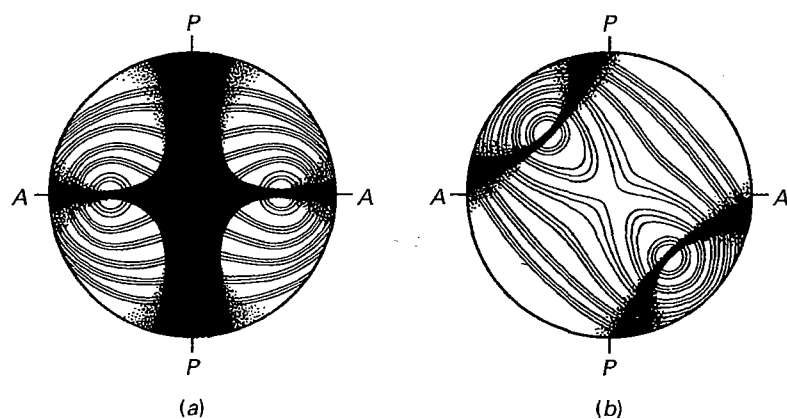



FIGURA 13.23 Figura de interferência de bissetriz aguda. (a) Posição paralela. (b) Posição de giro de 45° da platina a partir de (a).

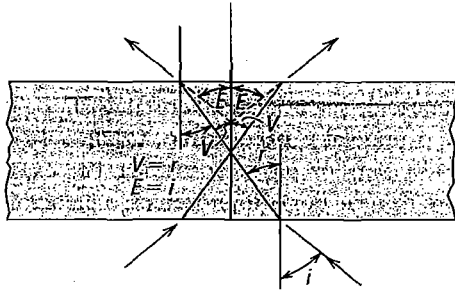



FIGURA 13.24 Relação entre $2V$ e $2E$.

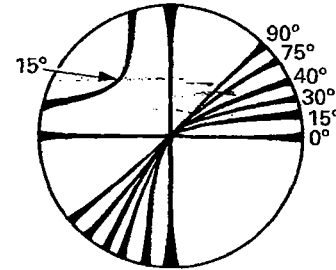



FIGURA 13.25 Figura de eixo óptico, mostrando as diferentes curvaturas assumidas pela isógira com o ângulo $2V$ variando de 0° a 90°.

co. Esses grãos são facilmente identificáveis, pois ficam sempre extintos em polaroides cruzados, em um giro completo da platina do microscópio. A figura consiste em uma única isógira, no centro da qual emerge o eixo óptico. Quando o plano óptico é paralelo à direção de vibração de ambos os polaroides, a isógira aparece como uma barra reta que cruza o campo de observação do microscópio. À medida que a platina é girada, ela se transforma em uma linha curva ao longo do campo, transformando-se em uma hipérbole a 45° da posição inicial. Nesta posição, a figura pode ser vista como a metade de uma figura de bissetriz aguda, estando o lado convexo da isógira voltado para a direção da bissetriz aguda. Quanto maior o valor de $2V$, menor é a curvatura da isógira e, quando $2V = 90°$, a isógira é uma linha reta (Figura 13.25).

A **figura de bissetriz obtusa** é obtida em seções cortadas perpendicularmente à bissetriz obtusa. Quando o plano dos eixos ópticos é paralelo à direção de vibração de ambos os polaroides, aparece uma cruz negra. Ao girar a platina do microscópio, a cruz negra se quebra em duas isógiras que se movem rapidamente para fora do campo do microscópio na direção da bissetriz aguda. Apesar dessa figura não ser tão informativa quanto uma figura de bissetriz aguda, uma figura de bissetriz obtusa centrada indica que nesta seção mineral é possível fazer uma medida bastante precisa dos valores de α, β e de γ.

A **figura de normal óptica** é obtida em seções cortadas paralelamente ao plano dos eixos ópticos e é semelhante à figura flash dos minerais uniaxiais. Nesse caso, como os vetores ópticos X e Z são paralelos à direção de vibração dos polaroides, a figura que se forma é uma cruz negra pouco definida. Girando-se a platina alguns graus, a cruz negra se separa em duas hipérboles que se movem rapidamente para fora do campo do microscópio, nos quadrantes que contém a bissetriz aguda. Uma figura de normal óptica é obtida em seções com birrefringência máxima e indica que α e β podem ser determinados nesta secção.

Determinação do sinal óptico de cristais biaxiais

O sinal óptico de cristais biaxiais pode ser determinado com mais facilidade em figuras de interferência de bissetriz aguda ou de eixo óptico com o auxílio das placas acessórias. A Fig. 13.26a representa uma figura de bissetriz aguda de um cristal negativo, na posição em que a platina foi girada 45° de onde

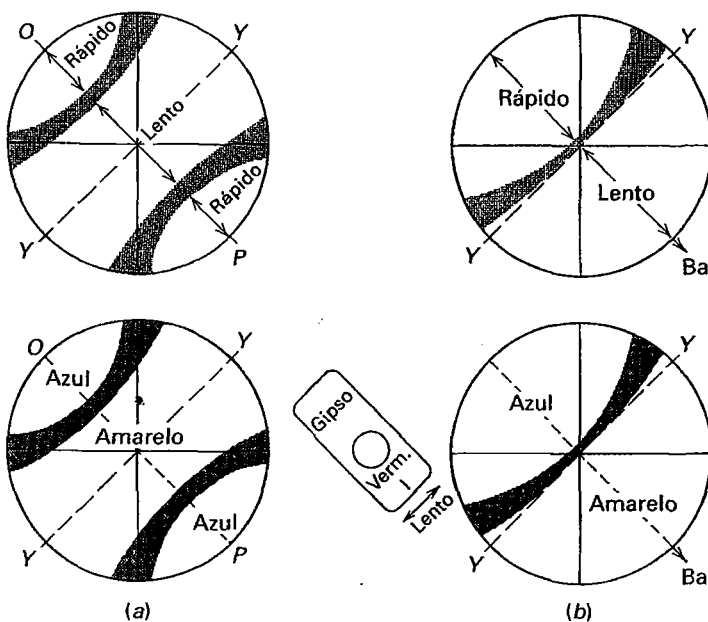



FIGURA 13.26 Determinação do sinal óptico com uma placa de gipso. (a) Figura de bissetriz aguda. (b) Figura de eixo óptico.

se forma a cruz negra. Por definição, X é a bissetriz aguda e Z é a bissetriz obtusa. PO representa o plano óptico e Y é a direção de vibração de β. A velocidade da luz é constante para todos os raios de luz que se movem ao longo do eixo óptico e, para esses raios, o índice de refração do cristal é β, incluindo os raios que vibram no plano óptico. Considerando-se a velocidade dos outros raios de luz vibrando no plano óptico, teremos a seguinte situação: em um cristal negativo, os raios que emergem entre as isógiras de uma figura de bissetriz aguda tem uma velocidade menor do que aqueles raios que emergem fora da isógira. Se a placa de gipso é sobreposta a uma figura desse tipo, o raio mais lento da placa se soma ao raio mais rápido do cristal, havendo subtração de cores de interferência, produzindo uma cor amarela nos lados *convexos* das isógiras. No lado *côncavo* das isógiras é produzida uma cor azul, porque há uma adição do raio mais lento da placa com o raio mais lento do cristal. Em um cristal positivo, observa-se o efeito contrário das cores nas isógiras, sendo neste caso Z a bissetriz aguda.

Em uma figura de eixo óptico, na posição a 45° de onde se forma a cruz negra, para determinar o sinal óptico pode-se usar o mesmo raciocínio utilizado na figura de bissetriz aguda. Em um cristal negativo, a introdução da placa de gipso faz com que o lado convexo da isógira fique amarelo e o lado côncavo fique azul (Fig. 13.26b), e para um cristal positivo, o lado convexo fica azul e o lado côncavo amarelo.

A cunha de quartzo pode ser utilizada para determinar o sinal óptico quando várias bandas isocromáticas estão presentes. À medida que a cunha de quartzo é inserida, as cores se movem para fora do campo do microscópio nos quadrantes onde há subtração de retardos e se movem para dentro onde há soma de retardos. Em outras palavras, nas áreas que ficam azuis com a placa de gipso, as cores se movem para dentro do campo do microscópio; nas áreas que ficam amarelas, as cores se movem para fora.

Deve-se ressaltar que, ao se utilizar a técnica de imersão de grãos em líquidos com n conhecidos, particularmente quando se trabalha com minerais biaxiais, inicialmente deve-se medir o mais próximo possível os índices de refração do mineral analizado. Nessa situação, uma figura de interferência e a determinação do seu sinal óptico fornecem importantes informações adicionais. Usando-se um grão que fornece uma figura de eixo óptico, o índice β pode ser comparado com o n do líquido. Em um grão que fornece uma figura de bissetriz aguda, β ou até α ou γ podem ser comparados com o índice de refração do líquido. Os índices de refração de um grão que exibe as cores de interferência mais altas estão provavelmente mais próximos de α e γ. Dessa forma, em um mesmo conjunto de grãos, deve-se procurar um fragmento desse tipo, para estimar o quanto α e γ estão longe do índice de refração do líquido.

Absorção e pleocroísmo

A absorção da luz em cristais biaxiais varia nas direções ópticas X, Y e Z. Se a diferença é somente na intensidade e X tem a maior **absorção** e Z a menor, ela é expressa como $X > Y > Z$. Se diferentes comprimentos de onda são absorvidos em diferentes direções, a cor transmitida pelo mineral varia em função de sua orientação cristalográfica e, nesse caso, diz-se que o mineral é **pleocroico**. O *pleocroísmo* só pode ser observado com luz plano-polarizada. Por exemplo, para um membro da série dos ortopiroxênios, o pleocroísmo pode ser definido como X = vermelho acastanhado, Y = amarelo avermelhado, Z = verde. O termo pleocroísmo normalmente é utilizado para se referir à absorção seletiva da luz tanto dos minerais uniaxiais como dos biaxiais.

Outras propriedades

Outras observações ópticas adicionais podem fornecer informações importantes sobre um mineral. Isso inclui clivagem, geminações, hábito, ângulo de extinção, alterações do mineral e/ou feições metamicticas. A clivagem é observada mais facilmente em luz planopolarizada. O número de direções de clivagem e o ângulo de intersecção entre elas geralmente são feições bastante diagnósticas para vários minerais. Por exemplo, piroxênios apresentam duas direções de clivagem que se cortam a 90°, enquanto os anfibólios têm duas direções de clivagem que se cortam a ângulos de aproximadamente 60° e 120°. A presença de geminados é bastante evidente ao microscópio petrográfico, como por exemplo em feldspatos, que podem exibir geminados simples ou polissintéticos (veja Figs. 10.17 e 10.18). A morfologia dos cristais, que podem ser aciculares, tabulares ou euédricos, em geral pode ser facilmente observada. A relação entre a orientação da indicatriz óptica e os eixos cristalográficos é dada pelo ângulo de extinção. Os minerais uniaxiais e os ortorrômbicos têm extinção paralela (ou reta), enquanto os minerais monoclínicos e triclínicos têm extinção oblíqua. Minerais que incorporam elementos radioativos são reconhecidos pelas reações que causam nas fases hospedeiras, como o desenvolvimento de um halo pleocroico em torno do mineral incluído. Alguns minerais se alteram para fases bem conhecidas e o reconhecimento dessas feições de alterações por vezes pode ser bastante diagnóstico.

Propriedades ópticas de minerais opacos

As discussões neste capítulo se concentraram nas propriedades ópticas de minerais *não opacos*. Os minerais opacos também possuem propriedades ópticas pelas quais eles podem ser caracterizados. Microscópios especiais, ou microscópios de luz polarizada adaptados, são utilizados para observar seções polidas desses minerais sob luz *refletida*. Para isso, é necessária uma fonte de luz adicional, que é direcionada da objetiva em direção à superfície de um mineral polido. A luz reflete na amostra e retorna pela objetiva até a ocular (veja Fig. 13.27 para uma ilustração do comportamento da luz em um microscópio de luz refletida). Para o uso dessa técnica, é necessário que a amostra tenha um ótimo polimento, semelhante a

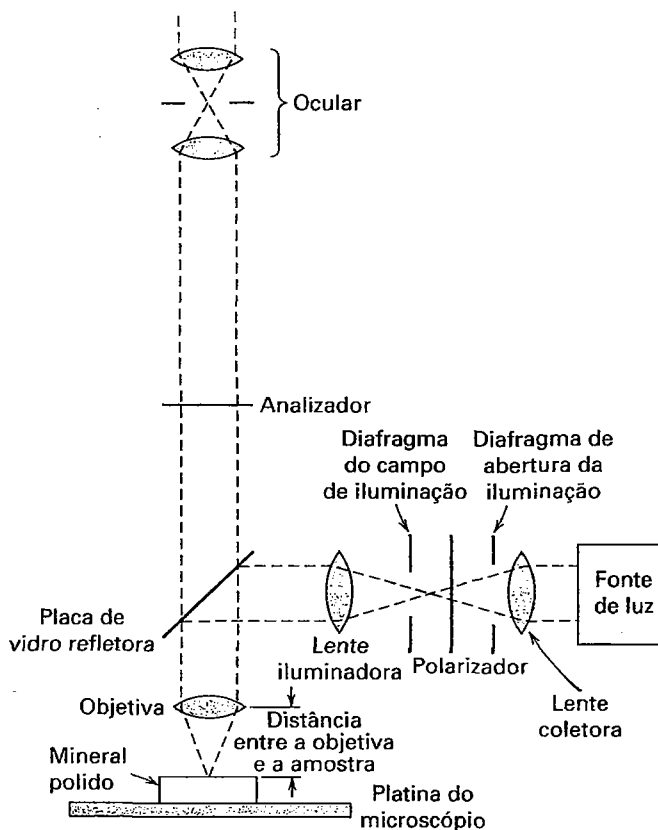



FIGURA 13.27 Seção transversal esquemática de um microscópio de luz refletida, mostrando a trajetória da luz e alguns dos componentes do microscópio.

um espelho, que pode ser feito em uma estampa delgada (sem lamínula) ou em um mineral montado em epóxi e depois polido. Uma vez que a maioria dos minerais metálicos são opacos, as técnicas de estudo em seções polidas com o *microscópio metalográfico* (ou *microscópio de luz refletida*) foi desenvolvida e utilizada principalmente por quem se interessa por depósitos de minerais metálicos importantes (veja Quadro 15.1).

Em luz refletida, as cores, a refletividade e a birreflectância são propriedades diagnósticas. A cor é a primeira propriedade a ser observada e geralmente a mais importante. Petrógrafos experientes conseguem distinguir um mineral de outro somente por sutis diferenças nas cores, que nesses minerais em geral são em tons de cinza e/ou amarelo. A Fig. 13.28 ilustra a aparência de alguns minerais opacos em luz refletida.

A refletividade é uma expressão da porcentagem de luz incidente que é refletida por uma superfície mineral. Usando luz polarizada, muitos minerais não isométricos mostram **birreflectância**, uma propriedade análoga ao pleocroísmo dos minerais não opacos. Isto é, ocorre uma variação no brilho ou na cor do mineral à medida que este é girado sobre a platina do microscópio. Os minerais exibem essa propriedade em graus variáveis. Quando observados sob polaroides cruzados, os minerais opacos não isométricos exibem, semelhante aos minerais não opacos, quatro posições de extinção em um giro de 360° da platina. Os minerais isótropos não exibem birreflectância e nem as quatro posições de extinção e, por isso, podem ser distinguidos facilmente dos minerais anisotrópicos.

Com o estudo microscópico em seções polidas de minerais opacos, é possível obter-se informações importantes sobre a paragênese e origem dos depósitos minerais. A partir das relações texturais entre os vários minerais, é possível determinar a sua ordem de deposição, além de substituições e exsoluções que ocorreram posteriormente. Existe uma vasta literatura sobre microscopia de minerais opacos, mas mesmo uma breve discussão desses métodos e técnicas está além do escopo desse texto. Os leitores interessados podem consultar alguns dos vários livros citados nas referências bibliográficas no final desse capítulo.

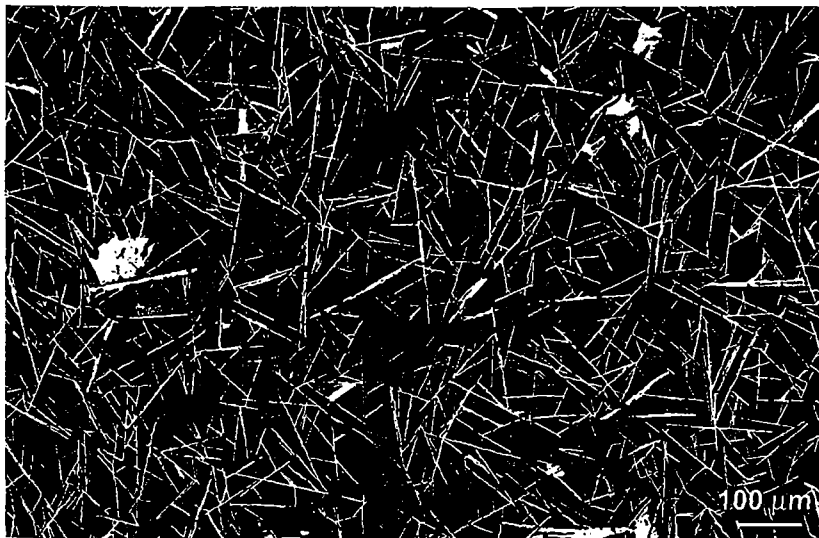



FIGURA 13.28 Fotomicrografia obtida em microscópio de luz refletida de uma seção polida de minerais do campo geotermal de Salton Sea, Califórnia, EUA. Os minerais visíveis são: calcopirita, em acumulados brancos; hematita, em cristais aciculares; anidrita, em cristais de cor cinza; clorita, como matriz cinza escura. É possível observar facilmente a distribuição espacial dos minerais. (Fotografia de B. Dutrow.)

Referências e leituras adicionais

Bloss, F. D. 1999. *Optical crystallography*. Monograph #5. Mineralogical Society of America, Washington, D.C.

Microscopia óptica: Minerais não opacos

Deer, W. A., R. A. Howie, and J. Zussman. 1992. *The rock-forming minerals*. 2nd ed. Longman Group UK Limited, London.

Ehlers, E. G. 1987. *Optical mineralogy*. Vol. 1, *Theory and techniques*; Vol. 2, *Mineral descriptions*. Blackwell Scientific Publications, Palo Alto, California.

Heinrich, E. W. 1965. *Microscopic identification of minerals*. McGraw-Hill, New York.

Humphries, D. W. 1992. *The preparation of thin sections of rocks, minerals, and ceramics*. Oxford University Press, Oxford.

Larsen, E. S., and H. Berman. 1934. *The microscopic determination of the nonopaque minerals*. 2nd ed. U.S. Geological Survey Bulletin nº 848. U. S. Government Printing Office, Washington, D.C.

MacKenzie, W. S., and C. Guilford. 1980. *Atlas of rock-forming minerals in thin section*. Wiley, New York.

Nesse, W. D. 1991. *Introduction to optical mineralogy*. 2nd ed. Oxford University Press, New York.

Phillips, W. R. 1971. *Minerals optics: Principles and techniques*. W. H. Freeman & Co. San Francisco.

Phillips, W. R., and D. T. Griffen. 1981. *Optical mineralogy: The nonopaque minerals*. W. H. Freeman & Co., San Francisco.

Shelley, D. 1985. *Optical mineralogy*. 2nd ed. Elsevier Science Publishers, New York.

Stoiber, R. E., and S. A. Morse, 1981. *Microscopic identification of crystals*. Rev. ed. Robert E. Krieger Publishing Co.

Vernon, R. H. 2004. *A practical guide to rock microstructures*. Cambridge University Press, Cambridge.

Wahlstrom, E. E. 1979. *Optical crystallography*. 5th ed. Wiley, New York.

Microscopia óptica: Minerais opacos

Craig, J. R., and D. J. Vaughan. 1981. *Ore microscopy and ore petrology*. Wiley, New York.

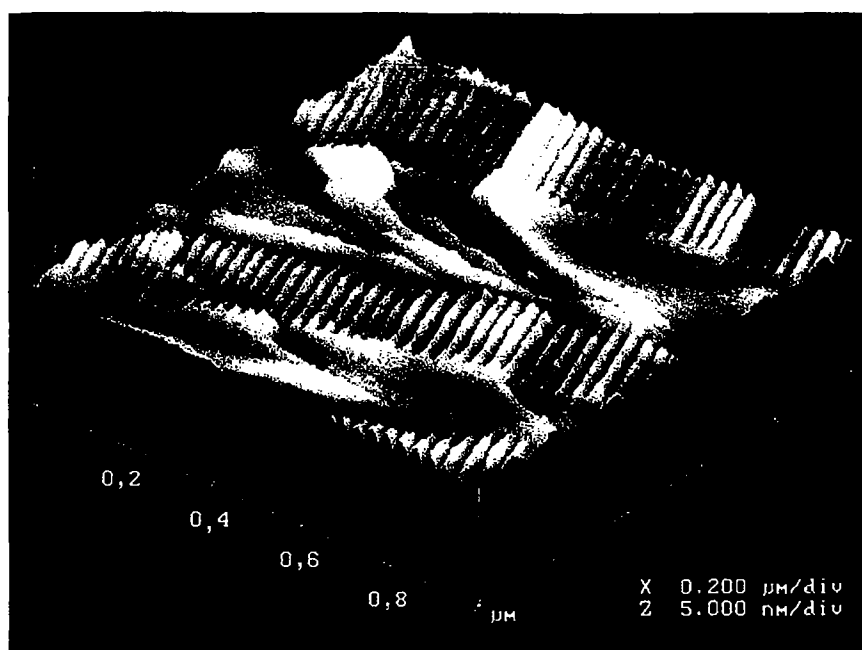
Galopin, R., and N. F. M. Henry. 1972. *Microscopic study of opaque minerals*. McCrone Research Associates Ltd., London.

Ixer, R. A. 1990. Atlas of opaque and ore minerals in their associations. Van Nostrand Reinhold, New York.

Ramdohr, P. 1969. *The ore minerals and their intergrowths*. Pergamon Press, New York.

Uytenbogaardt, W., and E. A. J. Burke. 1971. *Tables for microscopic identification of ore minerals*. 2nd ed. Elsevier-North Holland, New York.

CAPÍTULO

Métodos Analíticos e de Imagem na Ciência dos Minerais 14

Uma imagem de resolução extremamente elevada da superfície de clivagem (001) da criptopertita (uma fina exsolução de intercrescimentos de feldspato Na e K). Esta imagem foi obtida pelo microscópio de força atômica (MFA). As lamelas ricas em Na, $NaAlSi_3O_8$, apresentam maclas de albita com pequeno espaçamento como apresentadas pelas cristas regularmente espaçadas. As lamelas ricas em K (composição próxima do ortoclásio $KAlSi_3O_8$) têm uma superfície plana. As escalas horizontais são expressas em incrementos de 0,2 μm (micrômetros); a escala vertical está em divisões de 5 nanômetros (conforme Xu, H. 1997. Caracterísitcas superficiais de um domínio maclado e lamelas de exsolução de um cristal de feldspato: estudos ao microscópio de força atômica. Material Research Bulletin, 32:1121-27; fotografia cortesia de Huifang Xu, Universidade de Wisconsin, Madison).

A avaliação de uma série de propriedades físicas e químicas dos minerais é um dos aspectos básicos no estudo das ciências dos minerais. Avanços recentes na instrumentação disponibilizaram um amplo conjunto de técnicas analíticas para a aquisição de dados químicos tanto qualitativos como quantitativos e também informações estruturais. Algumas técnicas também revelam feições morfológicas dos cristais. Os métodos bem estabelecidos que contam com os dados gerados por elétrons de alta energia incluem microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e análise por microssonda eletrônica (ME). Análises por difração de raios X (DRX) e fluorescência de raios X (FRX) utilizam radiação X para produzir padrões de raios X que fornecem informações estruturais e dados químicos, respectivamente. Espectrometria de massas por íons secundários (EMIS) e **microscopia de força atômica** são técnicas mais especializadas e utilizadas para avaliar a composição mineral e a estrutura superficial. Como equipamentos de difração de raios X em amostras pulverizadas estão disponíveis em muitos lugares, esta técnica é tratada mais detalhadamente do que os outros métodos. Este capítulo faz uma revisão destas técnicas e suas aplicações para estudos de minerais.

Estudos mineralógicos avançados geralmente envolvem imagens ou feições morfológicas, a avaliação quantitativa dos constituintes químicos e a determinação da estrutura cristalina. Como uma continuidade para os testes de propriedades físicas em amostras de mão (discutidos no Capítulo 2) e métodos ópticos (apresentados no Capítulo 13), ferramentas de imagem e analíticas fornecem dados de alta qualidade desde a escala atômica até as propriedades de "rocha total". As técnicas analíticas aqui descritas são agrupadas em termos da fonte de energia utilizada para gerar os dados; raios X, elétrons e outras fontes. Dentro de cada seção, as técnicas são colocadas de forma que estes métodos que originam dados qualitativos são discutidos antes daqueles que produzem informações mais quantitativas; alguns instrumentos produzem ambos. Por

exemplo, uma microssonda eletrônica pode ser acoplada a um detetor de elétrons secundários que permite que o pesquisador obtenha excelentes imagens de alta magnificação da morfologia dos cristais, bem como com detectores para análises químicas.

Revisão de técnicas analíticas

As técnicas de difração de raios X de monocristais são geralmente mais utilizadas para a determinação de estruturas cristalinas, dimensões de celas unitárias, parâmetros atômicos e distribuições das ligações. A difração de raios X de pó é uma técnica rápida e amplamente disponível para a identificação mineral e também pode providenciar informações sobre dimensões da cela unitária. A fluorescência de raios X é uma técnica de alta sensibilidade que permite obter análises químicas de amostras "bulk" incluindo elementos pouco abundantes. Elétrons de alta energia, acelerados de 10KeV a mais de 150KeV, são usados em muitos métodos baseados em feixe de elétrons. O microscópio eletrônico de varredura permite fazer imagens da morfologia de cristais em escala micrométrica. O microscópio eletrônico de transmissão permite a obtenção de imagens diretas das estruturas cristalinas, a identificação dos defeitos nas estruturas e dos intercrescimentos de granulometria extremamente fina de diferentes minerais ou reações minerais que não são visíveis quando técnicas de baixa resolução, como a microscopia óptica, são utilizadas. Resultados da difração de elétrons (como parte das técnicas do MET) geralmente complementam os dados estruturais. O método do microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução (METAR) permite a projeção das estruturas em uma imagem bidimensional e com uma resolução de 1,5 Å.* O microscópio de força atômica permite a caracterização da superfície dos minerais em uma escala atômica ou subatômica. Contudo, a revisão aqui apresentada é inadequada para o entendimento completo de todos os conceitos envolvidos e, por isso, referências adicionais são fornecidas.

Muitas técnicas analíticas são especificamente desenvolvidas para fornecer dados químicos *quantitativos*, enquanto outras são melhores para obtenção de dados *qualitativos*. Um análise **quantitativa** envolve a detecção e determinação das porcentagens de peso (ou composição em partes por milhão) de todos os elementos de um composto. ("Quanto de cada um está presente?"). Um análise preliminar *qualitativa* geralmente é útil para auxiliar na decisão de quais métodos serão utilizados para uma análise *quantitativa* subsequente.

Anteriormente a 1947, análises químicas quantitativas de minerais eram predominantemente obtidas com técnicas analíticas por via "úmida", em que os minerais inicialmente eram dissolvidos por ácidos apropriados. Subsequentemente, cada elemento constituinte era precipitado da solução e então pesado, sendo os resultados reportados como porcentagens em peso de óxidos. Desde 1960, a maioria das análises químicas quantitativas tem sido feitas por técnicas instrumentais, tais como a microssonda eletrônica (ME) para análises químicas *in situ* de áreas de até 1 micrômetro em diâmetro (1 μm = 10^{-6} m) e/ou análise por fluorescência de raios X (FRX) para análises químicas de rocha total. Espectrometria de massas por íons secundários (EMIS) utiliza um feixe de íons focalizado para arrancar íons da superfície de um mineral e analisar as suas massas e cargas com um espectrômetro de massa. Cada uma destas técnicas tem seus requisitos específicos de preparação de amostras, limites de detecção bem estabelecidos, precisão, valores acurados e limites de erros. Os resultados de qualquer análise química são geralmente apresentados em uma tabela de óxidos e elementos em porcentagens de peso do mineral analisado.

* N. de R.T.: A resolução sub-Å foi alcançada em 2001.

Técnicas que utilizam raios X

Técnicas de difração de raios X

Desde a descoberta dos raios X por Wilhelm Conrad Roentgen em 1895 e das primeiras aplicações ao estudo de material cristalino em 1912 por Max von Laue, as técnicas por difração de raios X são fundamentais para a *análise de estruturas cristalinas*. (ver o Capítulo 1). O conhecimento atual do posicionamento dos átomos, das suas dimensões e das suas ligações nas estruturas cristalinas, bem como a simetria do grupo espacial e a composição química e dimensões das celas unitárias, foi obtido predominantemente dos estudos de difração de raios X em monocristais. A cristalografia por raios X é uma ciência desenvolvida por pesquisadores com uma ampla base em matemática, física, química e métodos computacionais.

Esta seção faz uma introdução breve aos raios X e a seus efeitos de difração, seguido por uma breve revisão da análise da estrutura cristalina utilizando *técnicas de monocristal* e uma introdução ao método da *difração de raios X de pó*, rotineiramente utilizado para identificação mineral. Este método de identificação rápido e de baixo custo é especialmente importante no estudo de minerais (e outros materiais) que estão numa granulometria fina demais para serem avaliados por microscopia óptica. Exemplos destes materiais são os membros dos grupos dos argilominerais e das zeolitas. Equipamentos de difração de pó estão disponíveis em muitos departamentos de geologia e de química, bem como em laboratórios industriais, e são amplamente utilizados para o estudo dos minerais.

Espectro dos raios X

Ondas eletromagnéticas formam um espectro contínuo variando em comprimento de onda desde longas ondas de rádio com centenas de metros até a radiação cósmica, em que os

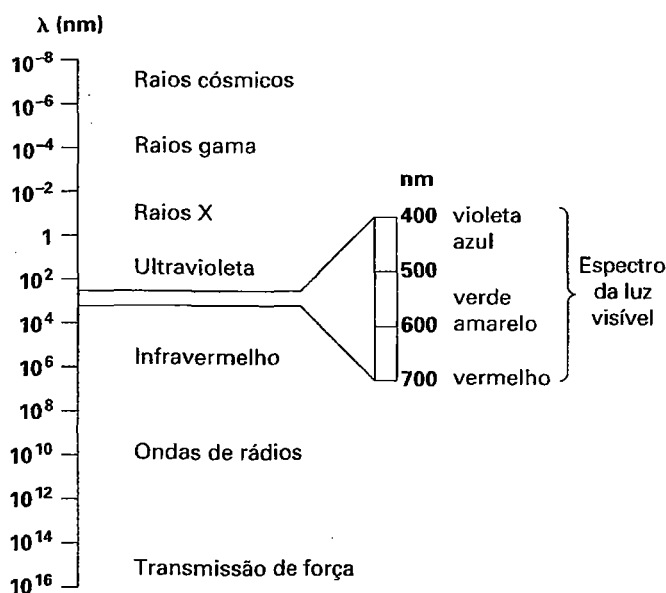



FIGURA 14.1 O espectro eletromagnético com a região visível expandida. Valores dos comprimentos de onda (λ) são expressos em nm (nanômetros) onde 1 nm=10Å = 10^{-9} metros.

FIGURA 14.2 Representação esquemática de um tubo de raios X selado. O filamento de tungstênio é aquecido a uma temperatura muito elevada fazendo os elétrons vaporizarem. A diferença de voltagem entre o filamento e o alvo de metal faz com que os eletrons acelerem em direção ao alvo. Os raios X são produzidos quando os eletrons se chocam com o alvo; eles deixam o tubo de raios X hospedeiro através da janela de berilo.

comprimentos de onda são da ordem de 10^{-12} metros (ver as Figs. 10.24 e 14.1). Todas as formas de radiação eletromagnética apresentam certas propriedades em comum, tais como a propagação ao longo de linhas retas e a uma velocidade de 300.000 km/s no vácuo, reflexão e refração de acordo com a lei de Snell (no Capítulo 13), difração em arestas e em fendas ou retículos e por uma relação entre a energia e o comprimento de onda dado pela equação de Einstein:

$$E = h\nu = hc/\lambda$$

onde E é a energia, ν é a frequência, c é a velocidade de propagação, λ é o comprimento de onda e h é a constante de Planck. Esta equação mostra que quanto mais curto for o comprimento de onda, maior será a energia e, portanto, o poder de penetração. Os raios X ocupam somente uma pequena porção do espectro eletromagnético, com comprimentos de onda variando entre 100Å e 0,02Å (Fig.14.1). Raios X utilizados na investigação de cristais têm comprimento de onda da ordem de 1Å, semelhante em magnitude à dimensão de uma cela unitária. A luz visível tem comprimento de onda entre 7.200 e 4.000 Å (720-400 nm), mais de 1000 vezes maior; mas é menos energética do que a radiação X.

Os raios X são produzidos quando os elétrons em alta velocidade se chocam com átomos de qualquer elemento. Esta é a situação do tubo de raios X onde os elétrons bombardeiam um material-alvo (Fig. 14.2). São gerados dois tipos de espectros: raios X **contínuos** e raios X **característicos** (Fig. 14.3).

Dentro do tubo de raio X existe alto vácuo. O tubo é equipado com um filamento de tungstênio que funciona como um catodo ou fonte de elétrons. O ânodo consiste em um metal puro, tal como o Mo, Cu ou Fe, e serve como alvo para os elétrons. Quando o filamento é aquecido pela passagem da corrente, elétrons são emitidos e acelerados em direção ao ânodo-alvo por uma voltagem alta aplicada entre o filamento e o alvo. Raios X são gerados quando os elétrons impactam no alvo (ânodo). O comprimento de onda dos raios X gerados depende do metal do alvo e da voltagem aplicada. Nenhum raio X é produzido até que a voltagem alcance um valor mínimo que depende do material do alvo. A partir desta voltagem, um **espectro contínuo** é gerado. Com o incremento do potencial de aceleração, a intensidade de todos os comprimentos de onda aumenta e o comprimento de onda mínimo do espectro contínuo decresce (Fig. 14.3a). O *espectro contínuo*, também chamado de *radiação branca*, é ocasionado pela perda gradual da energia dos elétrons nas colisões com átomos do material-alvo. Quando um elétron é parado na primeira colisão, ele perde toda a sua energia e a radiação X emitida é a de menor comprimento de onda (Fig. 14.3a). A energia perdida gradualmente pelo feixe de elétrons produz espectro contínuo de raios X cuja intensidade pode ser plotada como função contínua do comprimento de onda (Fig. 14.3a). As curvas começam no limite de comprimento de onda pequeno, alcançam um máximo e vão decrescendo em intensidade.

Se a voltagem aplicada no tubo de raios X for elevada para além de um nível crítico, que depende do elemento do alvo, um *espectro de linhas monocromáticas* de **radiação característica** e específicas do material-alvo fica sobreposto ao

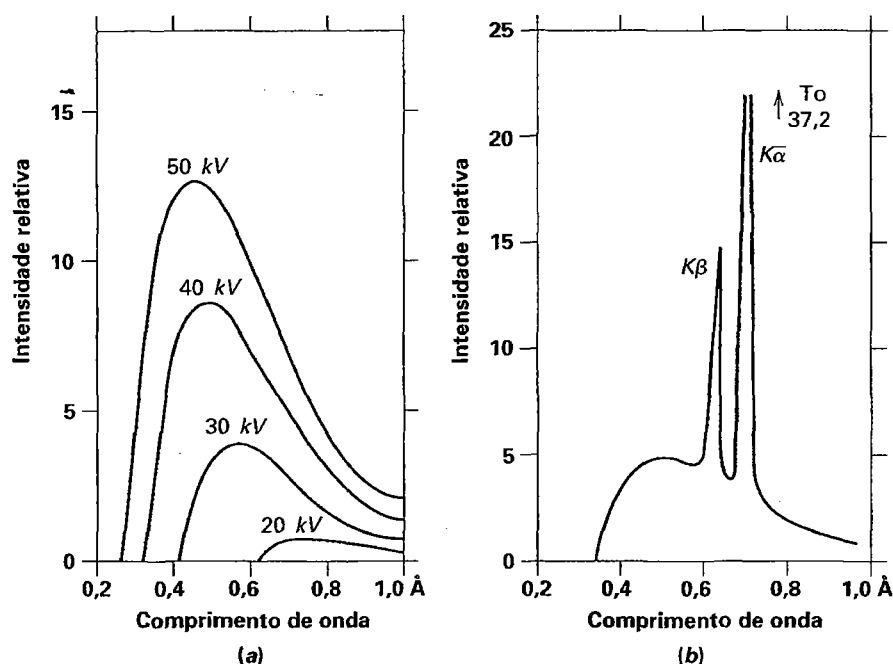



FIGURA 14.3 Espectro de raios X. (a) Intensidade em função do comprimento de onda do espectro contínuo de raios gerado em tubo com alvo de tungstênio em várias voltagens. (b) Curva de intensidade mostrando comprimentos de ondas característicos e sobrepostos ao espectro contínuo do molibdênio. (Conforme Ulrey, C.T. 1918. An experimental investigation of the energy in the continuous X-ray espectra of certain elements. *Physics Reviews* 11:401-10.)

espectro contínuo. Esta radiação característica, muito mais intensa que o espectro contínuo, consiste em várias linhas com comprimentos de onda discretos e isolados, como mostrado na Fig. 14.3b pelos picos $K\beta$ e $K\alpha$.

O espectro característico de raios X é produzido quando o bombardeio de elétrons tem energia suficiente para deslocar elétrons das camadas mais internas nos átomos do material-alvo. Quando estes elétrons mais internos são ejetados, eles deixam lacunas que são preenchidas pelos elétrons das camadas externas. Estas transições de elétrons das camadas mais externas para as mais internas são acompanhadas pela emissão de raios X com energia específica (comprimento de onda específico). Elétrons que passam da camada *L*- para a *K*$^-$ produzem radiação $K\bar{\alpha}$ e, aqueles da camada *M*- para a *K*- ocasionam emissão de radiação $K\beta$ (Fig. 14.4). O pico $K\beta$ pode ser eliminado por um filtro apropriado para permitir essencialmente a emissão de um único comprimento de onda de raios X. Por analogia com a luz monocromática, é chamado de **radiação X monocromática.** A radiação $K\bar{\alpha}$ consiste em uma média ponderada de dois picos $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$, que têm comprimentos de onda muito próximos.

Os comprimentos de onda da radiação característica emitida por vários metais foram precisamente determinados. Os comprimentos de onda $K\alpha$ dos metais mais comumente utilizados como alvo são:

	Å		Å
Molibdênio	0,7107	Cobalto	1,7902
Cobre	1,5418	Ferro	1,9373
		Cromo	2,2909

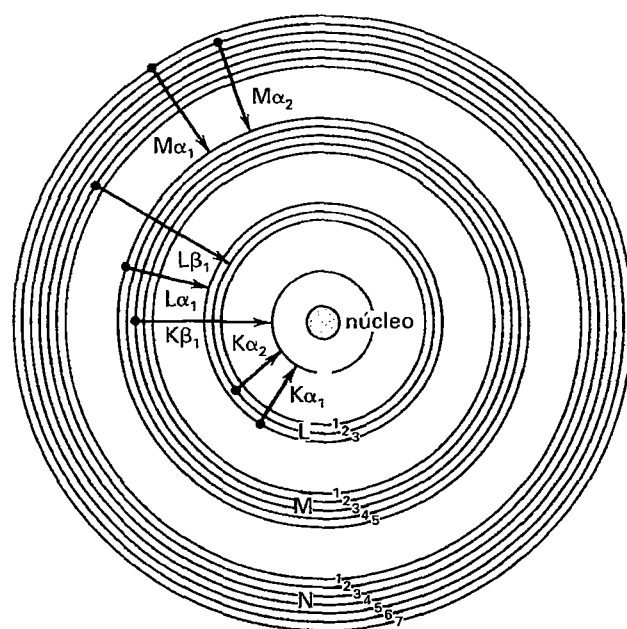



FIGURA 14.4 Ilustração esquemática da produção do espectro de raios X característicos *K* e *L* como resultado de um decaimento em cascata de elétrons do nível de energia superior para um mais inferior da estrutura atômica. As linhas de emissão de raios X estão assinaladas com letras maiuscúlas representando a camada cuja vacância está sendo preenchida. A letra grega é α se o elétron que preenche a vacância se origina na camada vizinha de maior energia; β se o elétron vem de duas camadas mais acima e assim por diante. O subscrito em número arábico indica subcamadas específicas para a origem do elétron que preenche a vacância.

Difração e a equação de Bragg

Minerais consistem em uma estrutura tridimensional ordenada com periodicidades características ao longo dos eixos cristalográficos. Quando um feixe de raios X atinge um arranjo ordenado tridimensional, faz com que os elétrons deste arranjo vibrem com a mesma frequência da radiação X incidente. Estes elétrons absorvem parte da energia dos raios X e atuam como fontes para novas frentes de onda, reemitindo (espalhando) esta energia como radiação X de mesma frequência e comprimento de onda. Em geral, as ondas espalhadas interferem destrutivamente, mas em algumas direçõs específicas elas se reforçam (interferem construtivamente), para produzir um efeito de espalhamento cooperativo conhecido como **difração**.

Em uma fileira de átomos regularmente espaçados e que são bombardeados por raios X, cada átomo pode ser considerado como o centro emissor de ondas esféricas (Fig. 14.5). Quando essas ondas interferem construtivamente, irão produzir frentes de onda que estão *em fase*, e portanto difratam. A Fig. 14.6 ilustra os raios 1 e 2 que somente estarão em fase quando a distância AB representar um número inteiro de comprimentos de ondas; em outras palavras, quando $AB = n\lambda = c \cos \phi$ (onde n representa números inteiros, tal como 0,1,2,3,.......,n). Para um valor específico de $n\lambda$, ϕ é constante e o local de todos os possíveis raios difratados é representado por um cone cujo eixo central é a fileira de pontos espalhadores. Como os raios espalhados estarão em fase para um mesmo ângulo ϕ no outro lado do raio incidente, haverá outro cone invertido naquele lado

FIGURA 14.6 Condições para a difração de raios X a partir de uma coluna de átomos.

(Fig. 14.7). Os dois cones com $n = 1$ devem ter ϕ (como na Fig. 14.7) como ângulo entre o eixo e a supefície mais externa do cone. Quando $n = 0$, o cone torna-se um plano que inclui o feixe incidente. Quanto maior o valor de n, maior é o valor de cos ϕ; quanto menor é o ângulo ϕ, mais estreito será o cone. Contudo, todos têm o mesmo eixo e todos têm os seus vértices no ponto de intersecção do feixe incidente com a coluna de átomos.

Num retículo tridimensional, há três direções para os eixos, cada uma com sua periodicidade característica de pontos espalhadores e sua capacidade de gerar sua série de cones aninhados com ângulos apicais característicos. Cones de difração de qualquer uma das três fileiras não coplanar de átomos espalhados podem ou não intersectar-se, mas somente quando todos os três intersectam em uma linha comum há um feixe difratado (Fig. 14.8). Esta direção

FIGURA 14.5 Espalhamento dos raios X por uma coluna de átomos idênticos e igualmente espaçados.

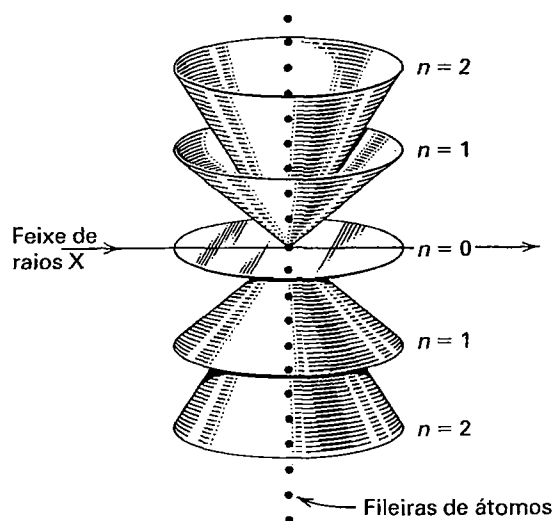



FIGURA 14.7 Cones de difração de uma fileira de átomos.

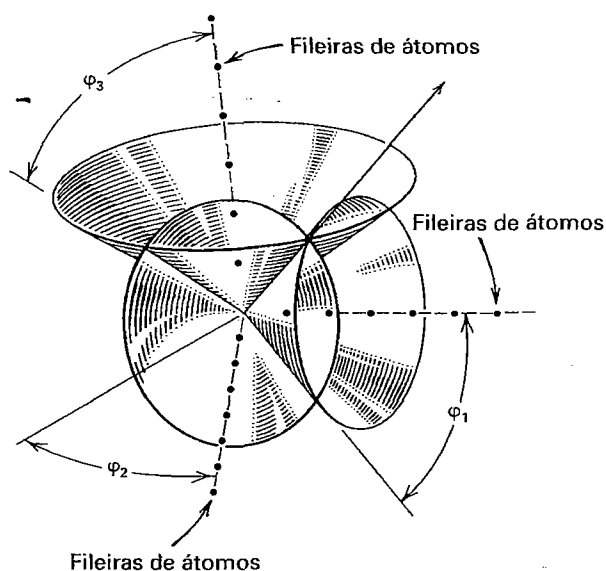



FIGURA 14.8 Cones de difração de três fileiras não coplano de átomos espalhados, intersectando-se em uma linha comum.

(mostrada pela seta na Fig. 14.8) representa a direção do feixe difratado, que pode ser registrado em filme ou eletronicamente. A geometria dos três cones que se intersectam na Fig. 14.8 pode ser expressa sob forma de três equações independentes (as equações de Laue) nas quais os três ângulos do cone (ϕ_1, ϕ_2 e ϕ_3) definem uma direção comum ao longo da trajetória da seta (a intersecção comum dos três cones). A fim de produzir um efeito de difração (em um ponto no filme ou na chapa fotográfica), estas três equações geométricas devem ser simultaneamente satisfeitas. As três equações são denominadas segundo Max von Laue, que as formulou.

Logo após a publicação destas equações, W. L. Bragg salientou que embora os raios X sejam, na realidade, difratados pelos cristais, os raios X difratados agem como se fossem refletidos dos planos internos dos cristais. Diferente da reflexão da luz, contudo, raios X não são continuamente "refletidos" de um dado plano do cristal. Utilizando um dado comprimento de onda, λ, Bragg mostrou que a "reflexão" ocorre a partir de uma família de planos paralelos somente sob certas condições. Estas condições devem satisfazer a equação: $n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta$, onde n é um inteiro (1,2,3.... n), λ é o comprimento de onda, d é a distância entre os planos paralelos sucessivos e θ é o ângulo de incidência e "reflexão" do feixe de raios X em relação a um dado plano atômico. Esta equação, conhecida como **lei de Bragg**, expressa de uma maneira simples o simultâneo preenchimento das três equações de Laue.

Como foi discutido sob o título "Crescimento do cristal" (Capítulo 10), as faces que são mais prováveis para aparecer nos cristais são aquelas paralelas aos planos atômicos com a maior densidade de pontos do retículo. Paralelamente a cada face está uma família de planos idênticos e igualmente espaçados. Quando um feixe de raios X atinge um cristal e o penetra, efeito da difração resultante não é devido a um único plano, mas a um número quase infinito de planos paralelos (dentro da estrutura), cada um contribuindo com uma pequena porção da máxima difração total. A fim de que o efeito da difração ("reflexão") tenha intensidade suficiente para ser registrado, as "reflexões" individuais devem estar *em fase* entre elas. As seguintes condições são necessárias para reforçar como demonstrado por W. L. Bragg.

Na Fig. 14.9, as linhas p, p_1 e p_2 representam os traços de uma família de planos atômicos com espaçamento d. Raios X que atingem o plano mais externo pp seriam refletidos num ângulo igual ao ângulo incidente θ, qualquer que fosse o valor de θ. Contudo, para reforçar um ao outro a fim de dar uma "reflexão" que possa ser registrada, todos os raios "refletidos" devem estar *em fase*. O caminho óptico ao longo de DEF "refletido" em E é mais longo do que o caminho das ondas ao longo de ABC "refletido" em B. Para que os dois conjuntos de onda estejam em fase, a diferença de caminho de ABC e DEF deve ser um número inteiro de comprimentos de onda ($n\lambda$). Na Fig. 14.9, BG e BH são desenhados perpendicularmente a AB e BC, respectivamente, então $AB = DG$ e $BC = HF$. Para satisfazer a condição de que as 2 ondas estão em fase, $GE + EH$ devem ser iguais a um número inteiro de comprimentos de onda. BE é perpendicular às linhas p_1 e p_2 e é igual ao espaçamento interplano d. Em ΔGBE, $d \operatorname{sen} \theta = GE$; e, em ΔHBE, $d \operatorname{sen} \theta = EH$. Assim, para a fase "reflexão", $GE + EH = 2d \operatorname{sen} \theta = n\lambda$. Esta equação,

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta$$

é a **equação de Bragg**. Para um dado espaçamento interplano (d) e um dado λ, "reflexões" (máximos de difração) ocorrem somente naqueles ângulos θ que satisfazem a equação.

Suponha, por exemplo, que um feixe monocromático de raios X é paralelo ao plano de clivagem da halita, e o plano é suportado de tal forma que permite que seja rotacionado sobre um eixo perpendicular ao feixe de raios X. À medida que a halita é lentamente rotacionada, não há "reflexão" até que o feixe incidente faça um ângulo θ que satisfaça a equa-

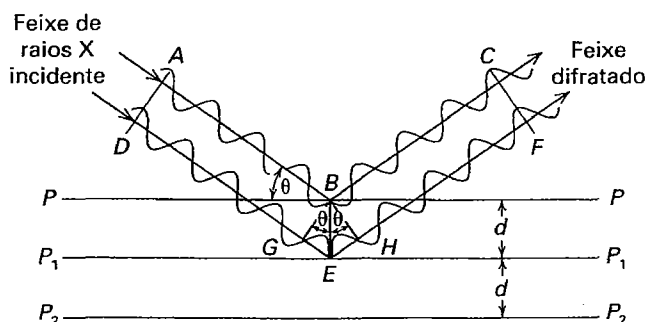



FIGURA 14.9 Geometria da "reflexão" de raios X de planos igualmente espaçados (p, p_1 e p_2) em uma estrutura cristalina com espaçamento d entre eles.

ção de Bragg, com $n = 1$. Numa rotação contínua, há "reflexões" adicionais somente quando a equação é satisfeita em certo ângulo θ com $n = 2,3,...$ Estas são conhecidas como "reflexões" de primeira, segunda, terceira ordem, etc. Estas "reflexões" são efeitos de difração que ocorrem quando os três cones de difração sobre três fileiras de átomos não coplano se intersectam em uma direção comum (Fig. 14.8). Este processo de difração é a base para as técnicas de raios X de pó e de monocristais.

Difração de raios X de monocristal e análise estrutural

Difração de raios X de monocristal, como o nome indica, é a interação de um feixe de raios X com um único cristal muito pequeno (aproximadamente 1 mm de dimensão ou menor) de um mineral (ou outra substância cristalina). A interação entre o feixe de raios X e a estrutura cristalina produz efeitos de difração de raios X que podem ser registrados num filme ou medidos por um aparelho eletrônico, tal como o contador de raios X (ou detector). Até 1970 quase todos os estudos de difração de raios X envolviam métodos de filme, que consistiam de um cristal posicionado num feixe de raios X a uma determinada distância de um filme lacrado em uma embalagem à prova de luz. A Figura 14.10a mostra este arranjo para o *método de Laue*, em que o cristal é estacionário e o feixe de raios X não é filtrado (significa que além da radiação $K\alpha$ contém a $K\beta$, bem como a radiação contínua). Embora o método de Laue agora tenha apenas interesse histórico, ele é mencionado aqui, pois os efeitos resultantes de difração, como registrados no filme plano, mostram a simetria do cristal conquanto um dos eixos cristalográficos do cristal esteja alinhado paralelamente ao feixe de raios X. A Fig. 14.10b ilustra a simetria quaternária dos pontos de raios X (eixo sobre o centro do filme) para o mineral tetragonal denominado vesuvianita. Aqui, o feixe de raios X está paralelo ao eixo *c*, o eixo quaternário da vesuvianita.

Em outros métodos de monocristal, o filme não precisa ser estacionário nem precisa estar contido em um plano, mas pode estar num encapsulamento cilíndrico. O método de monocristal mais utilizado é aquele em que um filme plano e um monocristal se movem em um movimento giratório complexo conhecido como *precessão*. Um exemplo de uma fotografia do padrão de raios X de monocristal de vesuvianita no método de precessão é apresentado na Fig. 14.11.

Embora inúmeras estruturas cristalinas tenham sido solucionadas com base nos dados obtidos em filmes de câmara utilizando técnicas de monocristal, atualmente a aquisição de dados costuma ser em *difratômetros de monocristal*. Neste

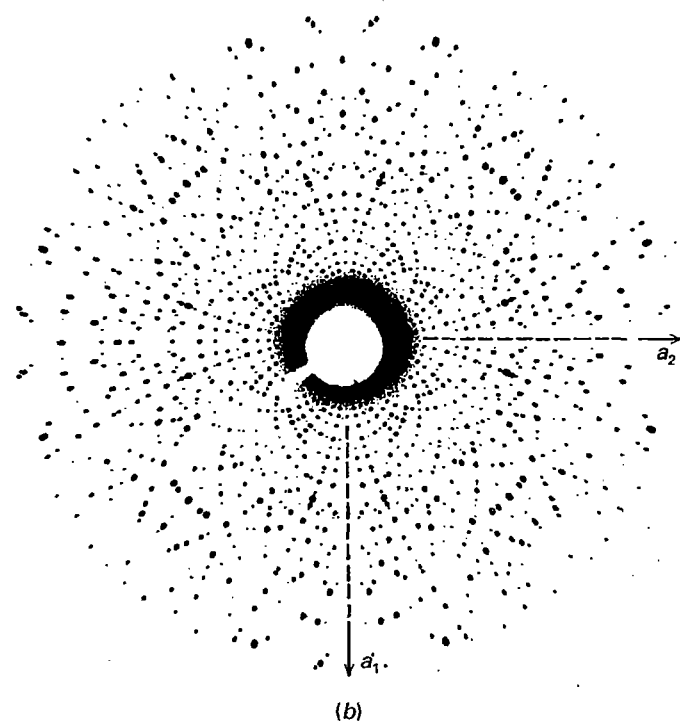
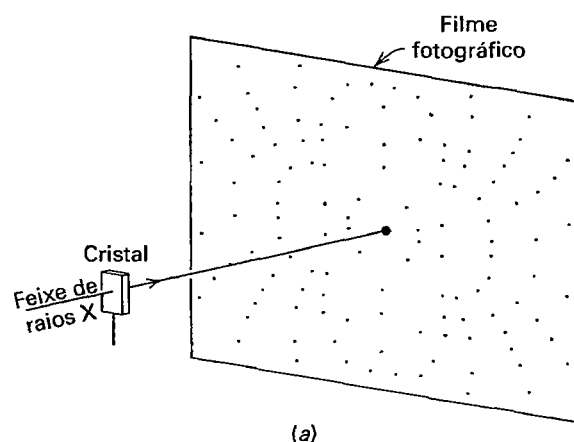



FIGURA 14.10 (a) Obtendo uma fotografia de Laue com um cristal estacionário. (b) Fotografia Laue de uma vesuvianita com simetria de grupo de pontos $4/m2/m2/m$. A fotografia foi obtida ao longo do eixo de rotação quaternário (eixo *c*) da vesuvianita revelando, assim, simetria quaternária e espelhos no arranjo dos pontos de difração. As direções axiais a_1 e a_2 foram sombreadas na fotografia após ela ter sido desenvolvida.

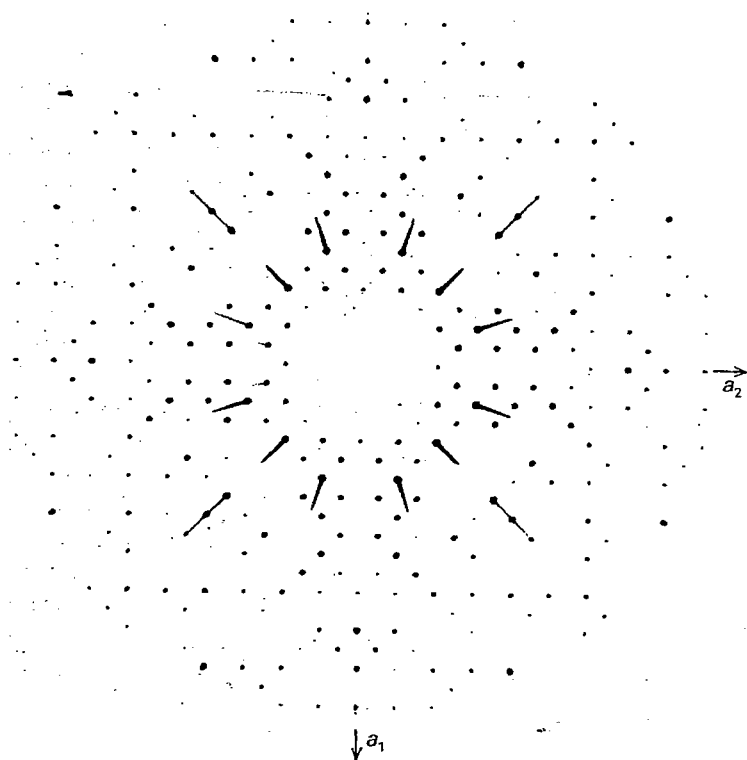



FIGURA 14.11 Fotografia da precessão da vesuvianita, com simetria de grupo pontual $4/n2/n2/n$. A foto foi tirada ao longo do eixo quaternário de rotação, *c*, revelando, assim, a simetria quaternária em torno desse eixo, bem como dos planos especulares. Comparar com a Fig. 14.10b.

tipo de instrumentação (veja também "Difração de raios X no pó e identificação mineral" mais adiante neste capítulo), a intensidade máxima de difração dos raios X não é avaliada a partir da intensidade de um ponto num filme de raios X, mas é medida por um contador de raios X (ou detector). Esses detectores melhoram muito a exatidão das medidas de intensidade dos raios X em relação àquelas obtidas pelas técnicas de filme. Além disso, detectores automatizados podem medir grandes números de efeitos de difração com alta precisão. O *difratômetro de quatro círculos* é a técnica de raios X automatizada mais comum para análise da estrutura. O nome quatro círculos se deve à existência de quatro arcos que são utilizados para orientar o monocristal de forma a trazer os planos (atômicos) desejados para as posições de difração. Na Fig. 14.12 é mostrado um difratômetro automatizado de quatro círculos.

Determinação da estrutura cristalina

O arranjo ordenado dos átomos no cristal é conhecido como **estrutura cristalina.** A análise da estrutura cristalina fornece informações da localização de todos os átomos, posições e tipos de ligação, simetria espacial do grupo, composição química e as dimensões da cela unitária.

Os primeiros passos para a determinação da estrutura atômica do cristal são a medição da sua cela unitária e a avaliação do seu grupo espacial. A medição sistemática da distribuição geométrica dos feixes de raios X difratados em monocristal em uma ou mais orientações cristalográficas (fotografias de precessão são as mais convenientes) permitem informações sobre a geometria da cela unitária daquele cristal, especificamente sobre os comprimentos das arestas das celas unitárias e os ângulos entre elas. Informações sobre o grupo espacial e a estrutura cristalina (isto é a simetria do arranjo atômico e as coordenadas dos átomos dentro da cela unitária) estão contidos nas intensidades dos feixes difratados os quais são medidos tanto a partir de fotografias de raios X de monocristais ou agora mais comumente com detectores de área em difratômetros de monocristais. Os feixes difratados são identificados pelos índices de Miller, *hkl*, associados com os planos de retículo com os mesmos índices.

A relação entre a intensidade (I) do feixe difratado associado com os planos de retículo com índices Miller de *hkl* e as coordenadas $x_j y_j z_j$ do átomo j na cela unitária é:

$$I = k\left[\sum_j f_j e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)}\right]^2 = kF_{hkl}^2$$

onde k é o termo contendo várias constantes físicas e fatores experimentais, incluindo o fator escala; f_j é o fator de espalhamento do átomo j (o qual depende do número atômico e ângulo de espalhamento e inclui correções para o movimento térmico dos átomos); e o somatório é sobre todos os átomos na cela unitária. O resultado do somatório é denominado de **fator de estrutura,** F_{hkl}, e o valor depende dos tipos de átomos na cela unitária e de suas posições.

(a)

(b)

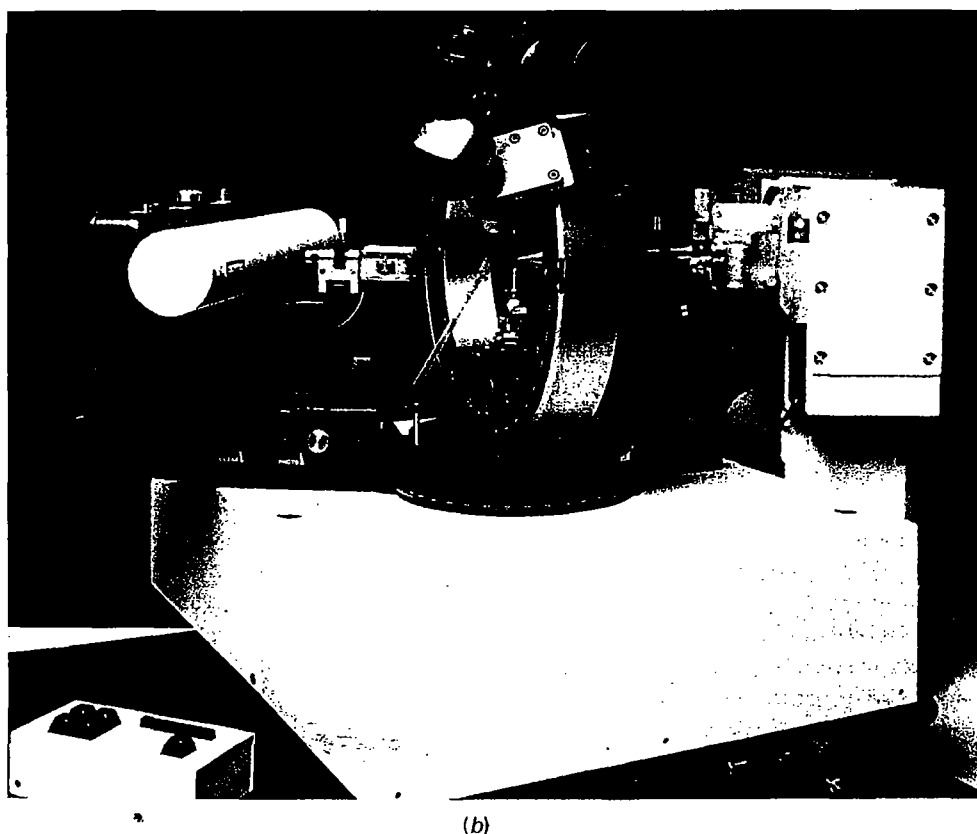
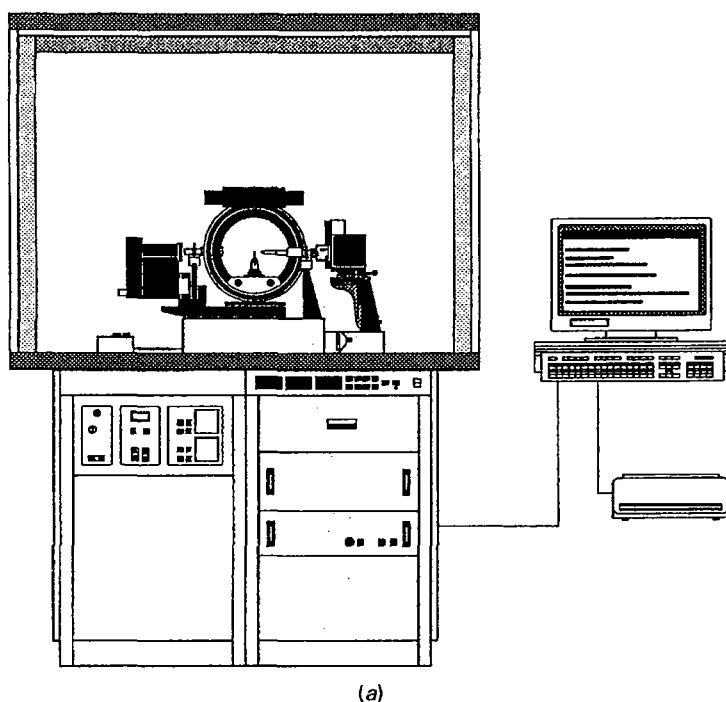



FIGURA 14.12 (a) ilustração esquemática do P4 – difratômetro de raios X de monocristal fabricado pela Siemens Industrial Automation. (b) Detalhe do goniômetro de quatro círculos para controle da orientação do cristal (no centro da fotografia). Na direita, está o tubo de raios X e, na esquerda, está o detetor de raios X (contador de cintilações). (Cortesia de Siemens Industrial Automation, Inc., Madison, Wisconsin.)

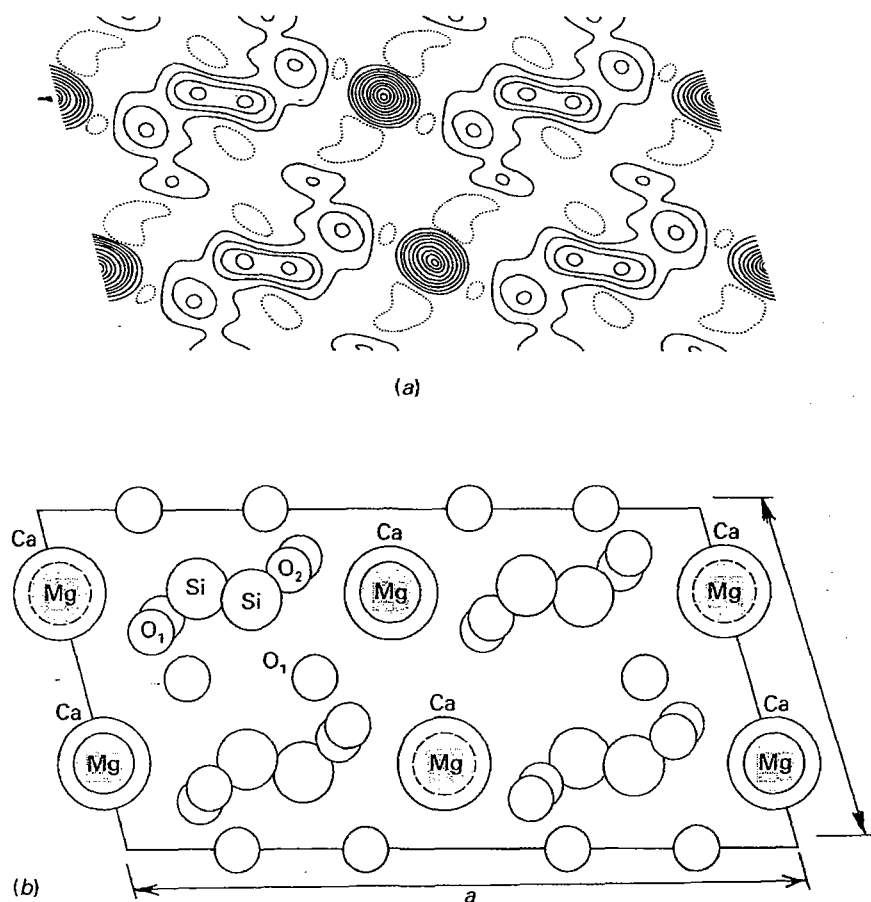



FIGURA 14.13 (a) Somatório das séries de Fourier para o diopsídio, $CaMgSi_2O_6$, projetado em (010). A distribuição da densidade de elétrons é indicada pelas linhas de contorno desenhadas através de pontos de igual densidade na projeção. (b) As posições atômicas do diopsídio (com grupo espacial *C2/c*) projetado em (010), a partir da distibuição em (a). (Redesenhado de Bragg, W.L. 1929. *Zeitschrift für Kristallographie* 70:488.)

Como a intensidade dos feixes difratados está relacionada ao F^2_{hkl} e não ao F_{hkl}, as coordenadas atômicas não podem ser extraidas diretamente das intensidades medidas. Métodos atuais para transformar estas intensidades em posições atômicas baseiam-se ou em transformadas de Fourier ou nos chamados "métodos diretos". Técnicas de Fourier são muito poderosas, particularmente quando as posições de um pequeno número de átomos pesados são conhecidas. Métodos diretos são essencialmente de natureza estatística e tem sido muito bem-sucedidos com o aumento da capacidade computacional. Uma ilustração de um mapa agora clássico que ilustra a densidade dos elétrons (e a estrutura derivada dela) por W. L. Bragg em 1929 é dada na Fig. 14.23. Uma vez que as posições atômicas estão razoavelmente estabelecidas, elas podem ser refinadas para uma alta precisão, utilizando análises de mínimos quadrados em muitos F^2_{hkl} medidos. Este procedimento permite calcular amplitudes das vibrações térmicas atômicas, bem como fração de ocupação de átomos substitucionais em minerais de séries de soluções sólidas. Distâncias inter-atômicas precisas (comprimento de ligações) podem então ser calculadas a partir de coordenadas atômicas refinadas. Nos últimos anos, mapas altamente precisos de densidade eletrônica calculados como série de Fourier em que os fatores de estrutra são os coeficientes da série, forneceram informações sobre a distribuição espacial e as ligações dos elétrons de valência. Exemplos destes mapas detalhados de densidade eletrônica são dados em "Molecules as models for bonding in silicates", de G.V. Gibbs (1982).

O cloreto de sódio é utilizado para ilustrar as inter-relações químicas e físicas na derivação de uma estrutura cristalina simples. A morfologia externa da halita é consistente com uma simetria isométrica (grupos pontuais $4/m\bar{3}2/m$). Os dados de difração de raios X indicam que a cela unitária tem uma dimensão de aresta (a) de 5,64 Å. Uma análise química resulta na perda de peso de 39,4% de Na e 60,6% de Cl. A divisão destas porcentagens de peso pelos pesos atômicos aproximados permitem uma razão atômica de Na:Cl de 1:1, o qual é expresso como NaCl. A densidade da halita é de 2,165 g/cm³.

Se a densidade (D) e o volume (V) de uma cela unitária (a^3) são conhecidos, então o número de unidades de fórmula por unidade de cela (Z) pode ser calculado de $D = (Z \times M)/(N \times V)$, onde M é o peso molecular e N é o número de Avogadro ($6{,}02338 \times 10^{23}$).

O número de unidades de fórmula por cela unitária para a halita é de quatro, o que significa que a cela unitária contém quatro unidades de NaCl, ou quatro íons Na^+ e quatro de Cl^-. É possível assim estimar o arranjo e a estrutura dos íons

no NaCl. A razão de raios do Na^+ para o Cl^- prevê a coordenação 6 para cada um dos íons. Uma interpretação correta e razoável para a estrutura cristalina é dada na Fig. 4.17.

Para a análise suplementar das estruturas baseada nos fenômenos de difração (estas são técnicas de difração de raios X, neutrons e elétrons), uma variedade de métodos espectroscópicos (que fornecem informações sobre o ambiente local ou estados de ionização de certas espécies atômicas) pode ser utilizada. Técnicas espectroscópicas incluem técnicas de infravermelho, ópticas, Mössbauer e de ressonância, como a ressonância nuclear magnética (RNM). Assim, um retrato estrutural completo em nível atômico de um mineral geralmente requer informações obtidas tanto por difração como por espectroscopia.

Difração de raios X no pó e identificação mineral

A relativa escassez de cristais bem formados e a dificuldade de obtenção da orientação exata requerida pelos métodos de monocristais levaram à descoberta do **método de difração de raios X no pó**. Nestes estudos, a amostra original é moída até um pó fino, o qual é compactada com um material amorfo no formato de um pequeno elipsoide alongado ("roca de fiar")* (para o método do pó em filme) ou espalhado uniformemente sobre uma estampa de vidro. Se dispusermos de uma quantidade suficiente do pó, ele pode ser prensado em um porta-amostra com rebaixamento retangular (para técnicas de difratometria do pó). A *montagem da amostra em pó* idealmente assegura que as partículas cristalinas estejam com orientações completamente aleatórias. Para assegurar que a orientação seja randomizada na duração de incidência dos raios X, o elipsoide (utilizado em câmeras de flimes) é geralmente rotacionado durante a esposição ao feixe.

Quando o feixe monocromático de raios X atinge a amostra, todas as difrações possíveis ocorrem simultaneamente. Se a orientação das partículas cristalinas na montagem é verdadeiramente randômica, para cada família de planos atômicos com seu espaçamento interplano característico (*d*), há muitas partículas cuja orientação é tal que elas fazem um ângulo próprio com o feixe incidente para satisfazer a *lei de Bragg*: $n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta$. A máxima de difração de um dado conjunto de planos forma cones com feixe incidente como eixo e o ângulo interno 4θ. Qualquer conjunto de planos atômicos permite uma série de cones alinhados correspondendo a reflexões de 1ª, 2ª, 3ª e ordens mais elevadas ($n = 1,2,3,...$). Diferentes famílias de planos com diferentes espaçamentos interplanos irão satisfazer a lei de Bragg com valores apropriados de θ para diferentes valores inteiros de n, assim dando origem para a separação de conjuntos de cones aninhados de raios "refletidos".

Caso se permita que os raios formando estes cones caiam em uma placa fotográfica plana em ângulo reto ao feixe incidente, o resultado será uma série de círculos concêntricos

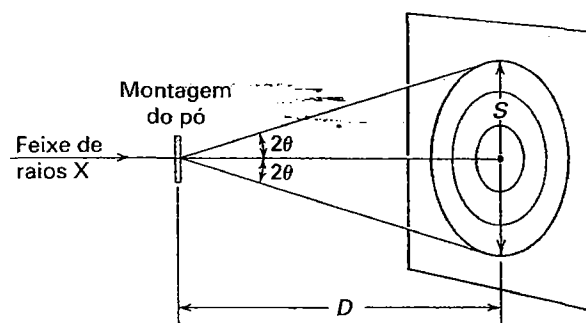



FIGURA 14.14 Difração de raios X a partir de uma montagem de pó registrado numa placa fotográfica plana dentro de um envelope light-tight.

(Fig. 14.14). Contudo, somente reflexões com pequenos valores de ângulo 2θ serão registrados desta maneira. A fim de registrar todos os cones de difração possíveis e que podem ocorrer em altos ângulos (Figs. 14.7 e 14.8), no método de filme se utiliza um filme encaixado no interior de uma câmera cilíndrica. Esta câmera é conhecida como *câmera de pó* e o filme se encaixa perfeitamente na curvatura interna da câmera (Fig. 14.15a). Este método de montagem é conhecido como *método Straumanis*. A Figura 14.15b mostra a tira circular de filme contendo duas aberturas circulares, uma para permitir a entrada do feixe de raios X na câmera e o outro para o obturador de chumbo que impede a saída do feixe. Embora este método da câmera de pó tenha sido extensivamente utilizado para identificação mineral, atualmente o difratômetro de raios X no pó é o método instrumental mais utilizado. Esta poderosa ferramenta analítica utiliza essencialmente radiação X monocromática e a amostra finamente pulverizada como no método do filme, mas registra a informação sobre as "reflexões"como contagens eletrônica (contagens de raios X) que são armazenados e graficamente apresentados numa tela de computador.

Este instrumento é construído de forma que a amostra posicionada, rotaciona no caminho do feixe de raios X colimado enquanto um detetor de raios X montado num braço rotaciona sobre a amostra para coletar os sinais de raios X difratados (Fig. 14.16). Quando o instrumento é colocado na posição zero, o feixe de raios X está paralelo à base do porta-amostra e passa diretamente para o detetor de raios X. A amostra plana e o contador de raios X são movimentados por um motor através de engrenagens distintas de forma que, enquanto a amostra rotaciona por um ângulo θ, o detetor rotaciona por 2θ.

Se o espécime foi preparado corretamente, haverá milhares de minúsculas partículas cristalinas com orientação aleatória. Como na fotografia do difratograma de pó, todas as "reflexões" possíveis dos planos atômicos ocorrem simultaneamente. Contudo, ao invés de registrar todos eles de uma vez só num filme, o detector de raios X mantém a relação geométrica apropriada para receber cada máxima de difração separadamente.

* N. de R.T.: Ou, de modo mais didático, com a forma de um "grão de arroz".

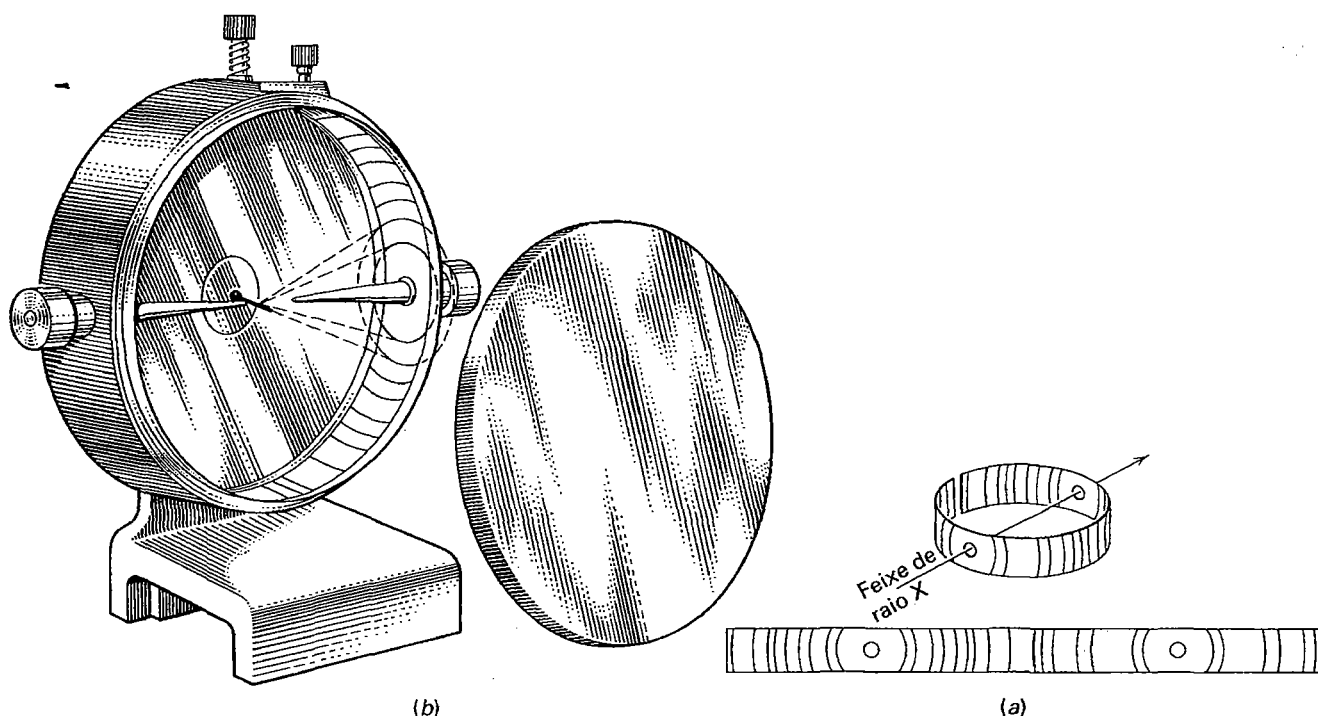



FIGURA 14.15 (a) Câmara de metal para difração do pó com uma amostra prensada como elipsoide no centro e uma tira de filme na parede cilíndrica interna da camêra. (b) A tira de filme circular com linhas curvas que representam as "reflexões" cônicas produzidas dentro da câmera.

Durante a operação de medida, a amostra, o detector de raios X e o dispositivo de registro são ativados simultaneamente. Se um plano atômico tem um espaçamento interplano (*d*) tal que a reflexão ocorra com $\theta = 20°$, não há evidência desta reflexão até que o tubo de contagem tenha sido rotacionado através de 2θ, ou 40°. Neste ponto, o feixe difratado entra no detector de raios X provocando sua resposta. O pulso gerado é amplificado e ocasiona uma resposta eletrônica numa escala vertical que representa a altura do pico. O ângulo 2θ no qual a difração ocorre é lida numa escala horizontal.

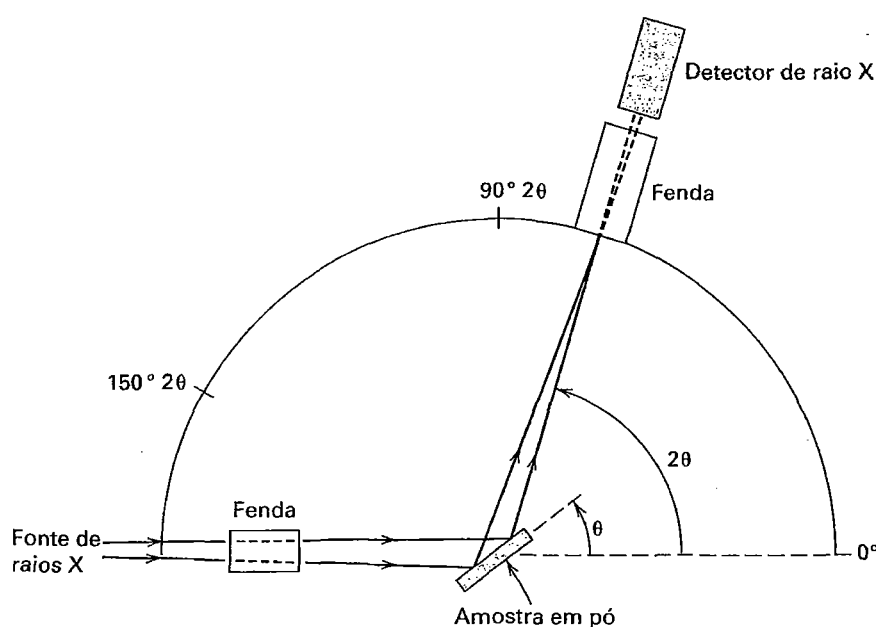



FIGURA 14.16 Ilustração esquemática dos componentes essenciais de um difratômetro de raios X. Neste instrumento, o porta-amostra rotaciona a θ enquanto o braço detector rotaciona a 2θ°.

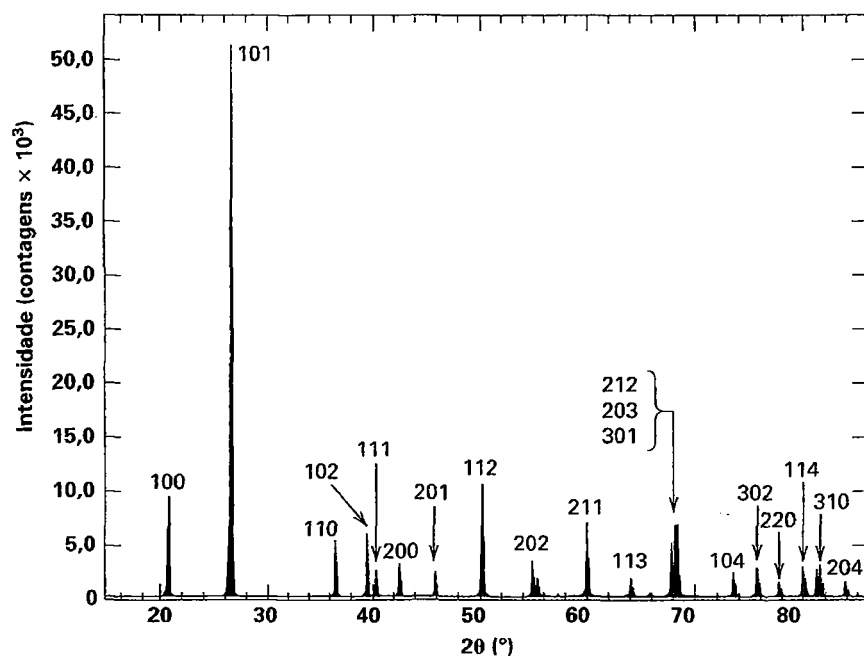



FIGURA 14.17 Difratograma obtido por um difratômetro de raios X do pó para uma amostra finamente pulverizada de baixo quartzo. Picos são indexados com o apropriado *hkl* responsável pela "reflexão".

As alturas dos picos são diretamente proporcionais às intensidades dos efeitos de difração. Um exemplo do difratograma do baixo quartzo é dado na Fig. 14.17. As posições 2θ dos picos de difração neste traçado podem ser lidas diretamente ou podem ser tabeladas como posições 2θ por um computador online. Os espaçamentos interplanos que deram origem aos picos são calculados utilizando a equação $n\lambda = 2d \text{ sen } \theta$.

Uma vez que o difratograma tenha sido obtido e os vários picos de difração tenham sido tabelados em uma sequência de espaçamentos interplanos decrescentes (*d*) juntamente com suas intensidades relativas (*I*, com o pico mais forte representado por 100 e todos os outros picos na escala em relação a 100), o pesquisador pode começar o processo de identificação do mineral. Por meio de uma técnica de procura com o computador (procurando por padrões de difração comparáveis ou idênticos com base nas linhas mais fortes ou os espaçamentos interplanos maiores). O padrão de difração de uma amostra desconhecida pode ser comparado com registros armazenados no Arquivo de Difração do Pó (ADP)* publicado pelo Centro Internacional de Dados para Difração (CIDD)**. (Este banco de dados está disponível no formato eletrônico a partir do CIDD.)

O APD é mundialmente a mais completa coleção de padrões de difração de raios X em pó, contendo mais de 217.000 padrões calculados e testados para materiais cristalinos naturais e sintéticos compilados desde 1941. Cada padrão inclui uma tabela de espaçamentos interplanos (*d*), intensidades relativas (*I*) e índices de Miller, bem como informações adicionais tais como fórmula química, nome do componente, nome do mineral, fórmula estrutural, sistema cristalino, dados físicos, parâmetros experimentais e referências. Um exemplo impresso deste arquivo para o baixo quartzo é apresentado na Fig. 14.18. As entradas são indexadas para permitir a procura de tópicos de inorgânica, orgânica, minerais, metais e ligas, farmacêuticos, zeólitas e muitos outros. Por meio desta procura automatizada, uma substância completamente desconhecida pode ser identificada em um tempo relativamente rápido utilizando-se um volume muito pequeno da amostra.

O método do pó tem uma utilização mais ampla, porém, e ainda há inúmeras aplicações importantes. Variações na composição química de uma substância conhecida envolvem a substituição de íons, geralmente de um tamanho um pouco diferente, em posições específicas na estrutura do cristal. Como resultado desta substituição, as dimensões da cela unitária e, consequentemente, os espaçamentos interplanos são levemente alterados. Com as mudanças no espaçamento interplano, as posições das linhas no difratograma do pó também se deslocam. Através da medida destes pequenos deslocamentos na posição das linhas nos padrões do pó das substâncias de estruturas conhecidas, trocas na composição química podem ser detectadas com grande precisão. A Fig. 14.19 ilustra o diagrama de variação que correlaciona dimensões de cela unitária (*b* e o volume da cela unitária) e trocas na posição de uma difração máxima específica (1, 11, 0) com composição para os membros da série cummingtonita-grunerita (anfibólios).

Além disso, as proporções relativas de dois ou mais minerais conhecidos numa mistura podem ser determinadas pela comparação das intensidades dos picos equivalentes em padrões difratométricos de amostras de controle com composição conhecida. Isto geralmente é aplicado ao estudo de

* N. de R.T.: Em inglês, PDF – Powder Diffraction File.

** N. de R.T.: Em inglês, ICDD – International Center for Diffraction Data.

PDF#33-5 1161 (Cartão deletado): QM = Estrela (+); d = Difratômetro, I = Difratômetro PDF Card

Quartzo, syn
SiO_2

Radiação = CuKa1 Lambda = 1,540598 Filtro =
Calibração = interno (Si) d = Cutoff = I/Ic(RIR) = 3,6
Ref = Natl. Bur. Stand. (U.S.) Mongr. 25, 18 61 (1981)

Hexagonal—(desconhecido) P3221(154) Z = 3 mp =
Célula = 4,9134 × 5,4053 Pearson = hP9(O2Si)
Densidade (D) = 2,649 Densidade (m) = 2,656 Mwt = 60,08 Vol. = 113,01 F(30) = 76,8 (,0126,31)
Ref = Ibid

Nota: amostra de uma seção de vidro em NBS, Gaithersburg, MD, EUA, monocristais de qualidade óptica moídos. Substitui 5-490 e validada pelo padrão calculado. Mais 6 reflexões adicionais para 0,9089. Padrão medido a 25C. Padrão revisado por Hozler, J., McCarthy, G., North Dakota State Univ., Fargo, ND, EUA, ICDD Grant-in-Aid (1990). Concordam bem com padrões experimentais e calculados. Deletados por 46-1045, alto F#N, mais completo, LRB 1/95.

Colorido:Incolor

Linha forte: 3,34/X 4,26/2 1,82/1 1,54/1 2,46/1 2,28/1 1,37/1 1,38/1 2,13/1 2,24/1
39 linhas, comprimento de onda para calcular Theta = 1,54056A(Cu), 1% - Tipo + (Desconhecido)

#	d(A)	I(f)	h	k	l	2-Theta	Theta	1/(2d)	#	d(A)	I(f)	h	k	l	2-Theta	Theta	1/(2d)
1	4,2570	22,0	1	0	0	20,850	10,425	0,1175	21	1,2285	1,0	2	2	0	77,660	38,830	0,4070
2	3,3420	100,0	1	0	1	26,651	13,326	0,1495	22	1,1999	2,0	2	1	3	79,875	39,938	0,4167
3	2,4570	8,0	1	1	0	36,541	18,271	0,2035	23	1,1978	1,0	2	2	1	80,044	40,022	0,4174
4	2,2820	8,0	1	0	2	39,455	19,727	0,2191	24	1,1843	3,0	1	1	4	81,145	40,572	0,4222
5	2,2370	4,0	1	1	1	40,283	20,141	0,2235	25	1,1804	3,0	3	1	0	81,470	40,735	0,4236
6	2,1270	6,0	2	0	0	42,464	21,232	0,2351	26	1,1532	1,0	3	1	1	83,818	41,909	0,4336
7	1,9792	4,0	2	0	1	45,808	22,904	0,2526	27	1,1405	1,0	2	0	4	84,969	42,484	0,4384
8	1,8179	14,0	1	1	2	50,139	25,070	0,2750	28	1,1143	1,0	3	0	3	87,451	43,731	0,4487
9	1,8021	1,0	0	0	3	50,610	25,305	0,2775	29	1,0813	2,0	3	1	2	90,855	45,428	0,4624
10	1,6719	4,0	2	0	2	54,867	27,434	0,2991	30	1,0635	1,0	4	0	0	92,819	46,410	0,4701
11	1,6591	2,0	1	0	3	55,327	27,663	0,3014	31	1,0476	1,0	1	0	5	94,662	47,331	0,4773
12	1,6082	1,0	2	1	0	57,236	28,618	0,3109	32	1,0438	1,0	4	0	1	95,115	47,558	0,4790
13	1,5418	9,0	2	1	1	59,947	29,973	0,3243	33	1,0347	1,0	2	1	4	96,223	48,112	0,4832
14	1,4536	1,0	1	1	3	63,999	32,000	0,3440	34	1,0150	1,0	2	2	3	98,734	49,367	0,4926
15	1,4189	1,0	3	0	0	65,759	32,879	0,3524	35	0,9898	1,0	4	0	2	102,195	51,098	0,5052
16	1,3820	6,0	2	1	2	67,748	33,874	0,3618	36	0,9873	1,0	3	1	3	102,556	51,278	0,5064
17	1,3752	7,0	2	0	3	68,128	34,064	0,3636	37	0,9783	1,0	3	0	4	103,880	51,940	0,5111
18	1,3718	8,0	3	0	1	68,321	34,160	0,3645	38	0,9762	1,0	3	2	0	104,195	52,098	0,5122
19	1,2880	2,0	1	0	4	73,460	36,730	0,3882	39	0,9636	1,0	2	0	5	106,141	53,071	0,5189
20	1,2558	2,0	3	0	2	75,668	37,834	0,3982									

FIGURA14.18 Exemplo de um resultado impresso para SiO_2, baixo quartzo, como obtido de um arquivo de difração em pó (PDF-2) licenciado pelo International Center for Diffraction Data (CDD), 12 Campus Boulevard, Newton Square, PA., 19073-3273; copyright © JCDPS-ICDD, 1999. O resultado foi obtido usando Jade 5.0 da Materials Data Inc. (MDI).

materiais finamente granulados tais como os argilominerais. Para padrões de difração de raios X dos argilominerais, pós orientados são utilizados para maximizar a reflexão de *hkls* característicos e específicos (predominatemente os picos 00*l*). Contudo, relacionar a intensidade do pico de difração com a abundância do material não é fácil e numerosos fatores devem ser levados em conta (para detalhes ver a referência Moore e Reynolds, 1997).

Uma técnica de difração do pó, o *método de refinamento Rietveld*, permite a extração de informações estruturais de espécimes e partindo de amostras em pó em vez de monocristais. Esta é uma técnica especialmente importante para a determinação de estruturas cristalinas de minerais que são tipicamente microcristalinos e não são observados em monocristais bem desenvolvidos. Exemplos destes minerais microcristalinos ou pouco ordenados são os argilominerais, óxidos

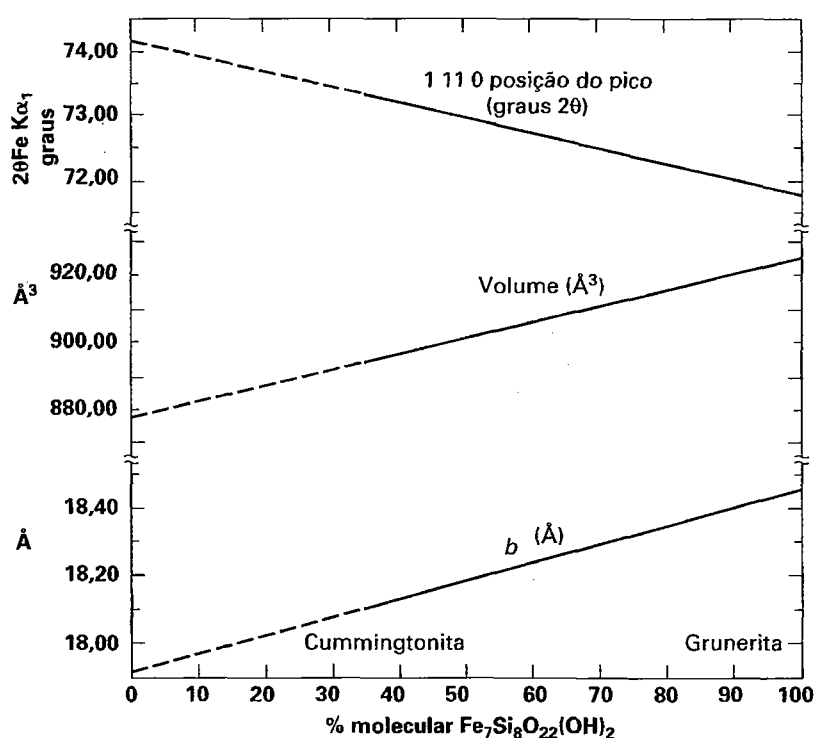



FIGURA 14.19 Variação de *b* e *V* (volume) da cela unitária e a posição do pico 1,11,0 como uma função da composição na série monoclínica cummingtonita--grunerita com composição entre $Fe_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$ e $Fe_7Si_8O_{22}(OH)_2$. (Conforme Klein, C. E D. R. Waldbaum, 1967. X-ray crystallographic properties of the cummingtonite-grunerite series. *Journal of Geology* 75:379-92.)

e hidróxidos de ferro e manganês e algumas zeolitas. Há três requisitos básicos para o refinamento Rietveld:

1. Disponibilidade de informações acuradas sobre a intensidade da difração do método do pó medidas em intervalos específicos de 2θ.
2. Um entendimento preliminar ("modelo de partida") da verdadeira estrutura cristalina do material que está sendo estudado.
3. Um entendimento quantitativo das formas, larguras e erros sistemáticos nas posições dos picos de raios X no padrão do pó.

Para discussão posterior do método Rietveld, ver Post e Bish (1989; observar a referência completa na lista de referências).

Vários exercícios de difração de raios X no pó utilizando filmes e técnicas difratométricas são dadas em Klein (2008).

Análise por fluorescência de raios X (frx)

Esta técnica analítica, também conhecida como **espectrografia por emissão de raios X** é utilizada na maioria dos laboratórios de pesquisa que estudam a química das substâncias inorgânicas. É um método amplamente utilizado pelos petrólogos para qualificar a composição química total das rochas incluindo o teor das terras-raras. É também rotineiramente utilizado em uma ampla gama de aplicações industriais. Exemplos de tais aplicações estão na indústria da mineração (para controle da qualidade do produto enviado ao consumidor), na indústria cerâmica e do vidro, na manufatura de metais e ligas, na proteção ambiental e no controle da poluição.

A amostra a ser analisada é pulverizada até um pó fino e subsequentemente prensada numa pastilha circular ou num disco, com auxílio de um ligante. A pastilha ou disco com a amostra é irradiado (por um curto período de tempo) com raios X policromáticos gerados num tubo de raios X de alta intensidade (Fig. 14.1 para o intervalo de comprimentos de onda λ dos raios X). Estes raios X incidentes do tubo de raios X são absorvidos consideravelmente de acordo com a Lei de Beer:

$$\log \frac{I_o}{I} = K_d \Delta d$$

onde I_o é a intensidade dos raios X incidentes, I é a intensidade do feixe de raios X que não foi absorvido na amostra, K_d é uma constante de proporcionalidade e Δd é a espessura da amostra. A energia dos raios X absorvida na amostra resulta na geração *de um espectro de emissão de raios X que é característico* para cada elemento na amostra. No processo de absorção da energia dos raios X numa amostra, elétrons são deslocados das camadas mais internas (*K, L, M*; como anteriormente discutido para a difração de raios X). Um elétron expulso (da, por exemplo, camada *K*) deve ser substituído, sendo altamente provável que a lacuna seja preenchida a partir da próxima camada mais externa (a camada *L*) em vez da camada mais externa. Este processo cria uma nova lacuna que é preenchida a partir da próxima camada e assim por

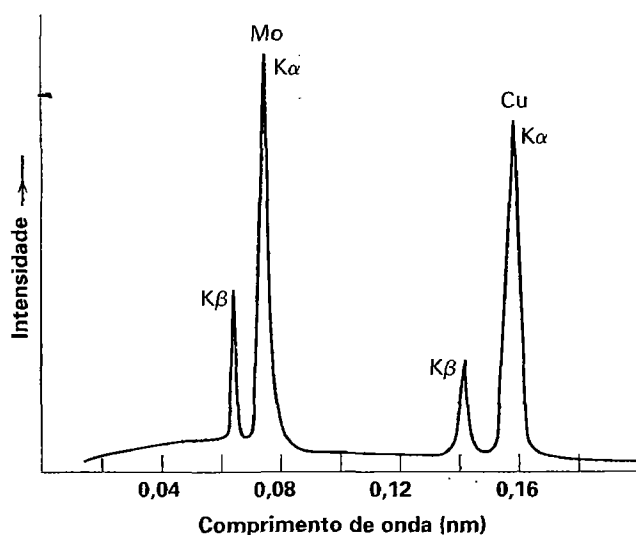



FIGURA 14.20 Espectro K característico para os elementos Mo e Cu sobrepostos num espectro contínuo. Este espectro contínuo é considerado parte da intensidade de fundo dos raios X nas técnicas analíticas.

diante. Elétrons que "caem" para camadas internas de elétrons passam de níveis de alta para baixa energia e, como resultado, emitem energia na forma de raios X característicos (Fig. 14.4). As famílias de linhas espectrais são classificados como espectros *K*-, *L*- ou *M*- conforme os padrões nos quais os elétrons mais externos deslocam-se para os estados de energia mais baixa. Estes raios X característicos gerados são conhecidos como raios X secundários e o fenômeno de emissão é chamado **fluorescência de raios X**. Cada elemento tem linhas espectrais características com comprimentos de onda específicos e sobrepostos em um fundo onde o espectro é contínuo e de baixa intensidade. Exemplos de dois espectros de linhas K característicos para dois elementos diferentes são apresentados na Fig. 14.20

O espectro de raios X gerado (fluorescência ou secundários pode conter um grande número de linhas espectrais em uma amostra que consiste em mais de um ou dois elementos. Tal espectro deve ser resolvido em seus componentes de linhas espectrais. Todas as linhas podem ser identificadas pelos comprimentos de onda (em nm ou Å) e podem ser relacionadas a elementos químicos específicos e responsáveis pela sua produção. Isto é alcançado com um espectrômetro de raios X constituido de um cristal analisador (com espaçamento conhecido entre os planos atômicos) e um detetor de raios X. O cristal irá difratar os diferentes valores de λ dos raios x incidentes de acordo com a equação de Bragg:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta$$

onde n é geralmente um número pequeno, indo de 1 a 2 ou 3 (a "ordem da difração"), λ é o comprimento de onda de uma linha espectral específica, d é a distância entre um conjunto específico de planos atômicos no cristal analisador e θ é o ângulo sobre o qual o raio X é "refletido" pelo cristal.

A intensidade da posição de cada linha espectral difratada pelo cristal no espectrômetro é registrada por um dispositivo eletrônico para contagem de raios X (geralmente um contador de cintilações ou contador proporcional de fluxo). Os dados são registrados graficamente ou apresentados em uma tela com alta resolução. Um diagrama esquemático dos componentes principais é apresentado na Fig. 14.21.

A análise qualitativa de fluorescência de raios X envolve a identificação de todas as linhas espectrais atribuindo-as aos elementos responsáveis por elas (Fig. 14.22). Análise quantitativa é mais exigente por que cada intensidade dos raios X deve ser quantitativamente comparada com aquela do padrão (de composição conhecida) da mesma configuração elementar. Tanto o pico como as intensidades de fundo próximos ao pico são contados para permitir uma estimativa das alturas dos picos. Procedimentos de correção quantitativa são feitos online num intervalo de tempo extremamente curto.

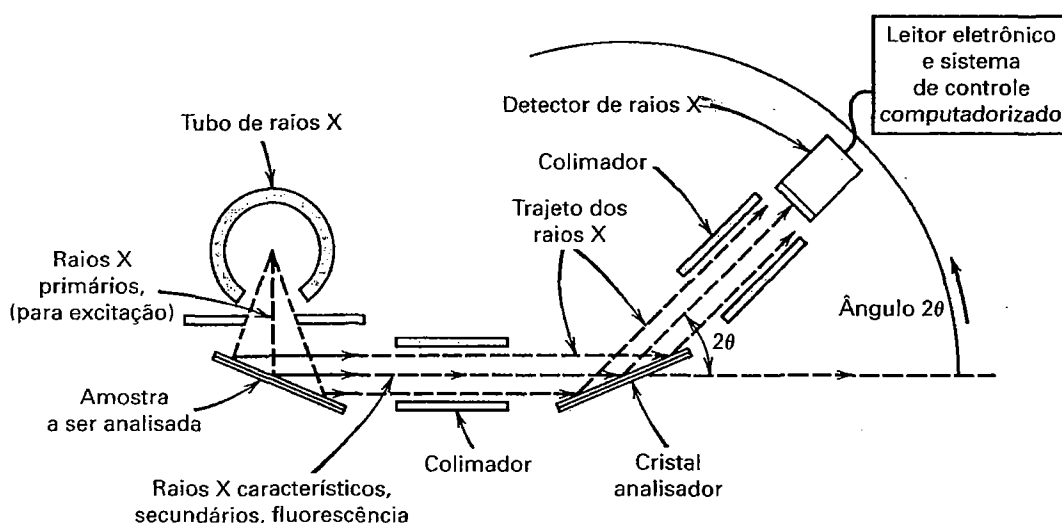



FIGURA 14.21 Ilustração esquemática dos principais componentes de um analisador de fluorescência de raios X.

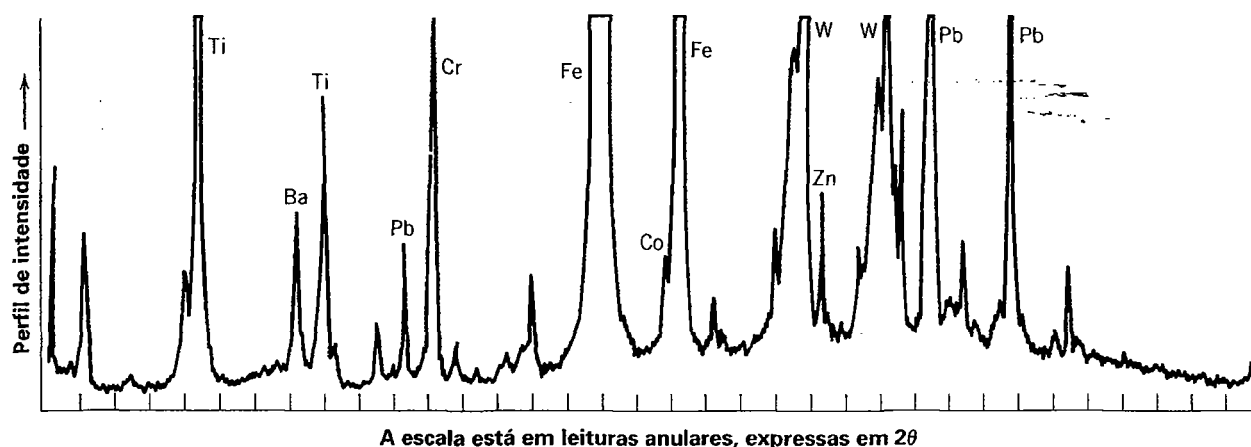



FIGURA 14.22 Gráfico registrando o espectro de fluorescência de raios X obtido dos elementos presentes em um autêntico banco de dados. Os elementos responsáveis pelos picos específicos são identificados. Os picos W são devidos ao tubo utilizado com um alvo W; eles não são parte da composição química do banco de dados. A escala horizontal está em ângulos 2θ, expresso como graus. (De Liebhafsky, H. A. H. G. Pfeiffer, E. H. Winslow and P. D. Zemany. 1960. *X-ray absorption and emission in analytical chemistry*. Wiley: New York.)

Análise por fluorescência de raios X pode ser utilizada para uma determinação quantitativa dos elementos maiores (com porcentagem entre 1% e muitas dezenas de %). O diâmetro maior do feixe de raios X permite a análise de amostras maiores (do que com feixes de elétrons) e permite melhor estatística. FRX é também muito sensível para determinação precisa dos elementos traço (p. ex.,Y, Zr, Sr, Rb em escala de ppm) devido a intensidade de fundo ser muito baixa.

Técnicas de feixe de elétrons

Microscópio eletrônico de varredura (MEV)

O **microscópio eletrônico de varredura** é principalmente utilizado para a obtenção de informações sobre as feições morfológicas superficiais de materiais na escala de micrômetros, incluindo a observação direta dos intercrescimentos cristalinos, texturas ou relações de reação (Fig. 14.23). Para adquirir estas imagens, o MEV tem uma coluna eletrônica na qual um fino feixe focalizado de elétrons varre uma área específica das amostras, que podem ser partículas montadas num porta-amostra ou estampas polidas do mineral. A resolução num MEV varia de 50 a 25 Å (5 a 2,5 nm). A coluna de elétrons é semelhante aquela apresentada na Fig. 14.24 para uma microssonda eletrônica. Numa microssonda eletrônica, o feixe de elétrons geralmente é dirigido de forma estacionária no grão mineral específico; no MEV, contudo, o feixe de elétrons de alta intensidade é varrido sobre a amostra.

O impacto de um feixe de elétrons na superfície de uma amostra sólida ocasiona vários tipos de sinais de radiação que são registrados por detectores acima do espécime. Estes sinais de radiação incluem elétrons secundários (ES), elétrons retroespalhados (EB), raios X, catodoluminescência (CL) (a emissão

FIGURA 14.23 *Fotografia ao microscópio eletrônico de varredura (MEV) utilizando elétrons secundários de holandita fibrosa,* $BaMn_8O_{16}$. (Fotografia cortesia de M. Spilde, Institute of Meteoritics, University of New Mexico, Albuquerque.)

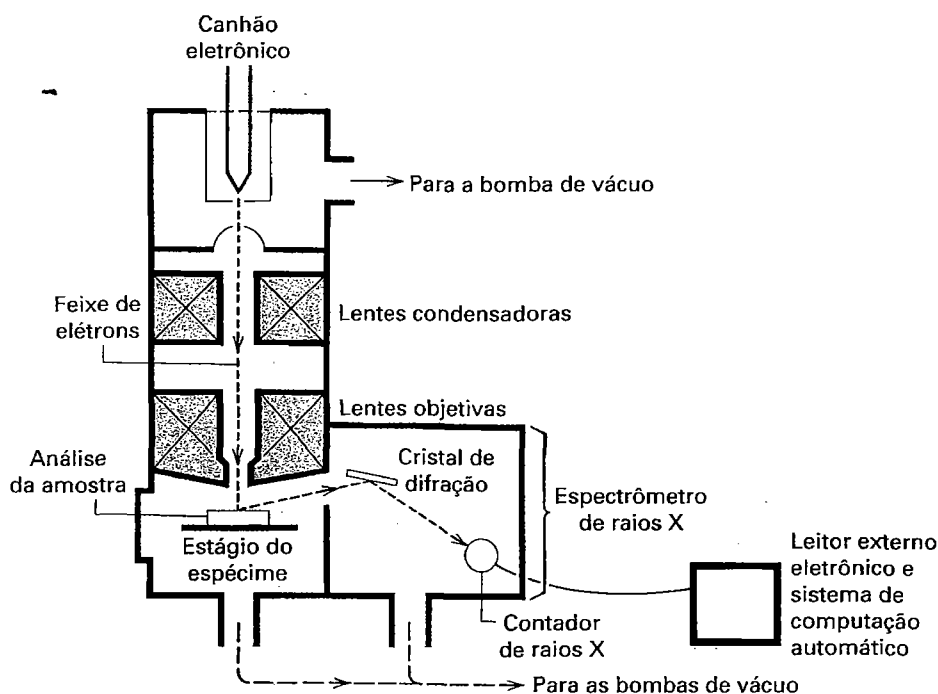



FIGURA 14.24 Seção esquemática através da coluna óptica dos elétrons e espectrômetro de raios X de uma microssonda eletrônica.

da radiação eletromagnética no comprimento de onda visível ultravioleta ou infravermelha durante o bombardeio por elétrons) e elétrons absorvidos pelo espécime (também conhecido como corrente de amostra). Tipicamente, um MEV é equipado com vários detetores (por exemplo, ES, ER e CL) para medir estes sinais. Uma ilustração da localização do detetor de elétrons retroespalhados em relação ao feixe de elétrons é apresentada na Fig. 14.25. A intensidade do sinal detectado num detetor de elétrons retroespalhados está relacionada ao número atômico médio do espécime, sua orientação cristalográfica e sua topografia superficial; por isso é necessário polir a superfície da amostra para obter os melhores resultados. Como os ER

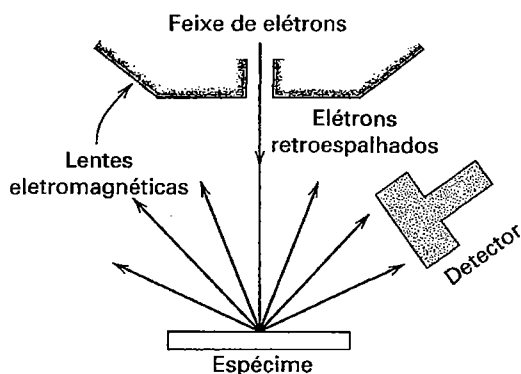



FIGURA 14.25 Desenho esquemático de um feixe de elétrons finamente focalizado chocando-se numa superfície de um material e produzindo elétrons retroespalhados (bem como outros sinais) dentro de uma coluna de elétrons de um microscópio eletrônico de varredura (MEV). *Um detector de elétrons retroespalhados (ou detector* de elétrons secundários) também é mostrado.

são uma função do peso atômico médio da amostra, feições como zoneamento químico ou frentes de reação no cristal podem ser observados (Fig. 14.26). A Figura 14.23 mostra uma fotografia obtida no MEV (utilizando elétrons secundários) de um mineral fibroso ilustrando seus detalhes morfológicos (ver também Fig. 2.1). Uma importante feição do MEV é a grande profundidade do campo (quando no modo de eletrons secundários), o qual resulta em imagens de altíssima definição.

Muitas instalações do MEV têm um sistema de detecção de raios X por dispersão em energia (EDS – *Energy Dispersive System*) que permite uma análise espectral dos raios X gerados na amostra do espécime diretamente sob o feixe de elétrons. Isto possibilita informações químicas *qualitativas* que são geralmente suficientes para identificação de minerais desconhecidos. Devido a maior parte dos espécimes estudados ao MEV terem uma superfície áspera (não polida), os resultados de análise química geralmente não são da mesma elevada qualidade que aqueles obtidos pela análise com microssonda eletrônica (ME, discutido subsequentemente). Todavia, um MEV tem muitas aplicações na mineralogia e quando combinado com EDS, permite informações topográficas, cristalográficas e composicionais que podem ser obtidas rapidamente e simultaneamente da mesma área. Em comparação com o MET, maiores áreas da amostra podem ser examinadas com a técnica do MEV.

Microscópio eletrônico de transmissão (MET)

Um microscópio eletrônico de transmissão (MET) consiste em um feixe de elétrons precisamente dirigido que se chocam contra uma fina estampa do material sob investigação e pode ser utilizado para exibir imagens de padrões de difração de elétrons e microscopia eletrônica de transmissão de alta

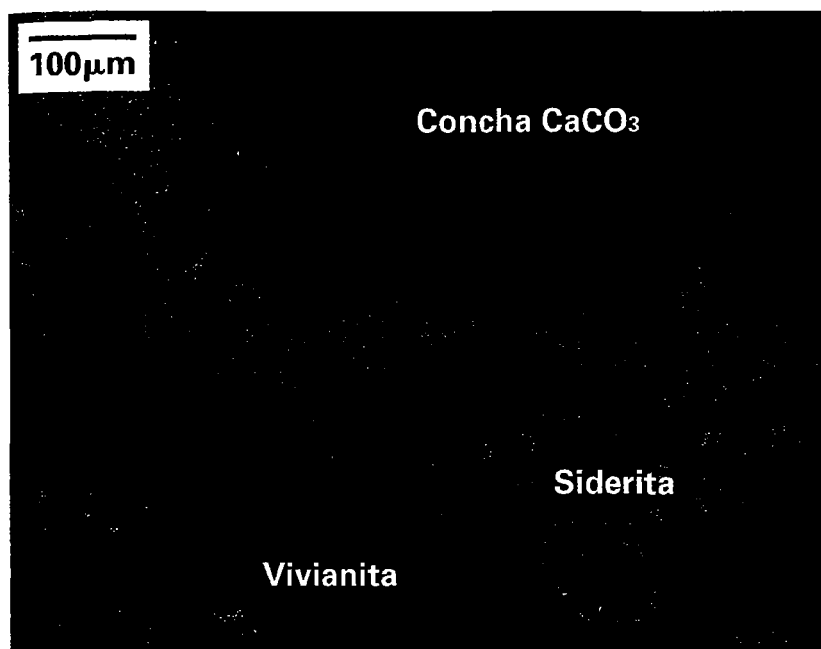



FIGURA 14.26 Elétrons retroespalhados (ER) mostrando feições texturais de minerais substituindo o $CaCO_3$ de uma concha de molusco. Um grande cristal de vivianita ($Fe^{+2}_3(PO_4) \cdot 8H_2O$) originalmente substituiu a concha. Uma lama rica em siderita (mais clara) então substitui a vivianita, como pode ser observado nas bordas corrugadas, e a concha de $CaCO_3$ mantendo sua textura. Fibras de siderita cresceram perpendicularmente à borda da concha e sugerem a substituição dos cristais de $CaCO_3$. O espécime é dos depósitos de minérios de ferro de Kerch, Ucrânia. (Fotografia cortesia de C. Armstrong, LSU; ver também Armstrong, C., Dutrow, B. E Henry, D.J., 2005. Geological Society of America Abstracts with Program 37: 300.)

resolução (METAR)*. Um esquema da coluna de elétrons no MET com suas lentes eletromagnéticas é apresentado na Fig. 14.27. A estampa fina do material a ser investigado é produzida pelos métodos de desbaste iônico ou desbaste corrosivo no caso de materiais não condutores ou por ultramicrotomia. Para metais ou materiais condutores, a estampa é preparada por métodos eletroquímicos.

A estampa fina, com alguns poucos nanômetros de espessura, permite que o feixe de elétrons seja transmitido através do material e é fixada num porta-amostra centrado no feixe de elétrons.

Os MET permitem uma avaliação textural, cristalográfica e química de áreas tão pequenas como o nanômetro quadrado (10Å × 10Å) e feições separadas por 0,14 nm (1,4 Å)**. Por comparação, maioria dos minerais tem estruturas cristalinas cujas celas unitárias básicas são maiores do que 0,4 nm^2 (4 $Å^2$).

A técnica MET é especialmente potente em elucidar feições estruturais com escalas de dimensões de 100 a 10.000 Å, as quais não podem ser diretamente avaliadas por técnicas de difração de raios X. As estruturas da maior parte dos minerais foram determinadas por técnicas de difração de raios X em monocristal. Estas análises estruturais com base na média das informações obtidas a partir de muitas celas unitárias (todas assumidas como sendo idênticas) permitem determinar as posições dos átomos na cela unitária numa escala de 1 a 100 Å. A técnica do MET adiciona dados complementares. Estudos de MET permitem a identificação de partículas extremamente pequenas (tais como

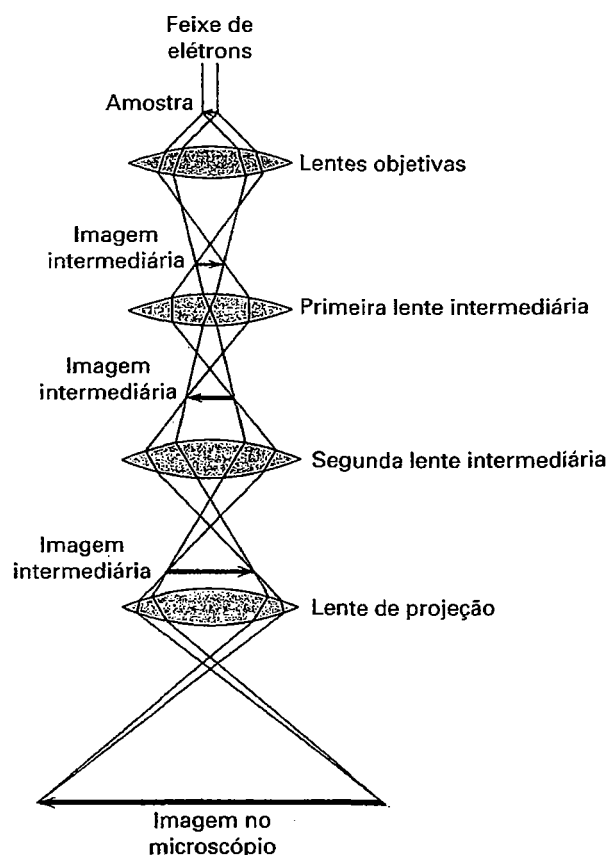



FIGURA 14.27 Esquema da secção longitudinal da coluna de um microscópio eletrônico de transmissão mostrando o caminho do feixe de elétrons para imageamento estrutural. As quatro lentes são eletromagnéticas.

* N. de R.T.: Em inglês, HRTEM – High Resolution Transmission Electron Microscope.

** N. de R.T.: Desde 2001 pode-se distinguir feições com menos de 1Å de afastamento.

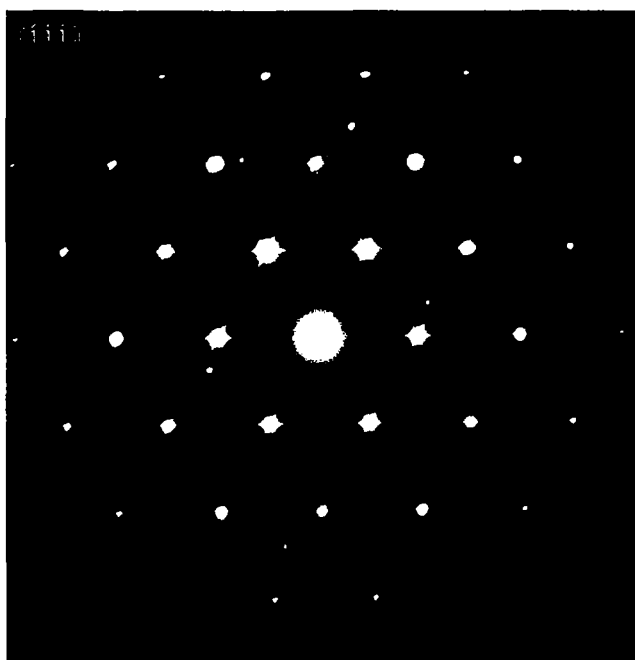



FIGURA 14.28 Padrão de difração de elétrons de um grão de espinélio isométrico com o eixo [111] do grão perpendicular à página (isto é, paralelo ao feixe de elétrons). O eixo [111] é o eixo 3 no vértice do cubo. Compare esta foto de difração de elétrons com uma foto muito semelhante de difração de raios X de monocristal na Fig. 14.11. (Conforme Brearley, A.J., D. C. Rubie, e E. Ito. 1992. Mechanisms of transformation between the α, β, e γ polymorphs of Mg_2SiO_4 at 15 GPa, *Physics and Chemistry of Minerals* 18: 343-58; fotografia cortesia de A. J. Brearley.)

FIGURA 14.29 Imagem METAR da biotita com o eixo cristalográfico *c* quase vertical na direção N-S da página. Regiões brilhosas (coloração mais clara) representam baixa densidade de elétrons dentro da estrutura. Clivagem perfeita {0001} é apresentada pelas feições horizontais, lineares e esbranquiçadas. As linhas horizontais escuras representam Fe e Mg das camadas octaédricas (alta densidade de elétrons significa áreas mais escuras). Aumento de aproximadamente 10 milhões de vezes. (Conforme Xu, H., e D. R. Weblen. 1995. Periodic and non periodic stacking in biotite from the Bingham Canyon Porphyri Copper Deposit, Utah, *Clays and Clay Minerals* 43: 159-73; fotografia cortesia de Huifang Xu.)

identificação de minerais asbestiformes) ou intercrescimentos de padrões de exsolução em minerais, de empilhamento de politipos e defeitos estruturais (descritos nos Capítulos 10 e 12).

Um exemplo de um padrão de difração de elétrons está mostrado na Fig. 14.28. Tais padrões podem ser indexados com índices de Miller (similares aos padrões de indexação de raios X) para prover informações sobre a simetria de cristais; distâncias entre as máximas de difração permitem informações sobre o tamanho da cela unitária, o que, posteriormente, permite a identificação das fases. Um exemplo de uma imagem obtida por MET no modo METAR é dada na Fig. 14.29 (veja também a Fig. 1.16), que mostra a imagem de uma feição estrutural da mica em uma resolução de aproximadamente 0,1 nm (1 Å). Imagens METAR similares são utilizadas ao longo deste texto para ilustrar estruturas defeituosas e feições de exsolução (ver, por exemplo, Figs. 10.9, 10.10, 21.9,, 21.15 e 21.16).

Análise por microssonda eletrônica (ME)

O advento da microssonda eletrônica (ME) nos anos 1960 revolucionou a análise química de minerais. Em vez de obter a média da composição química total de uma matriz finamente pulverizada, a ME mede quantitativamente a composição química *in situ* a partir de um volume de 1-3 μm^3 do mineral. Assim, pode-se detectar zoneamento e heterogeneidades químicas. Estes dados químicos de alta resolução fornecem o *input* necessário para algoritmos utilizados para determinar outros parâmetros, tais como a pressão e temperatura durante a história de crescimento do mineral.

Análises por microssonda eletrônica são agora rotineiramente utilizadas para análises químicas *quantitativas*, pois são mais precisas que os dados obtidos com EDS. Geralmente, tais dados são utilizados para determinar a exata estequiometria do mineral (como as apresentadas no Capítulo 5). Como o nome implica, esta é uma técnica *microanalítica*, porque permite análises quantitativas de um volume mínimo de material. A análise por microssonda eletrônica pode detectar pequenas diferenças químicas (< 0,01% de peso).

A ME utiliza um feixe de elétrons finamente focado como uma fonte de energia. Um filamento de tungstênio aquecido emite elétrons livres (dentro de uma câmara de alto

vácuo do canhão de elétrons do equipamento; Fig. 14.24) que são acelerados para baixo na coluna como consequência de uma diferença de potencial de 10-20 KeV entre o filamento e a amostra alvo. Estes elétrons (como partículas carregadas) podem ser focados em um feixe muito fino através de um conjunto de lentes eletromagnéticas entre a fonte de elétrons (o filamento) e a amostra a ser analisada (Fig. 14.24). Pelo fato dos elétrons no feixe atingirem a amostra em alta velocidade, eles penetram na amostra em uma profundidade que é aproximadamente três vezes maior do que o diâmetro do feixe (Fig. 14.30), e desta forma, a análise química é de um volume realmente pequeno de material. Este volume mínimo varia de 10 a 20 μm^3, o que em termos de peso é aproximadamente 10^{-11} gramas (para silicatos).

Neste pequeno volume de análise, os elétrons incidentes de alta energia deslocam elétrons das camadas mais internas dos átomos constituintes da amostra. Elétrons de camadas mais externas preenchem as vagas nas camadas mais internas liberando energia pela emissão de raios X cujo comprimento de onda é característico para cada elemento (ver Figs. 14.4 e 14.20). Estes comprimentos de onda podem ser identificados pelos cristais analisadores dos espectrômetros (detectando comprimentos de onda distintos) ou por um espectrômetro de raios X por dispersão em energia (detectando um intervalo de energias). Uma análise *qualitativa* por microssonda eletrônica é relativamente fácil e rápida para se obter as várias assinaturas dos elementos. A análise *quantitativa* envolve procedimentos complexos de correção voltados

FIGURA 14.30 Representação esquemática do pequeno volume irradiado pelos elétrons incidentes sobre a superfície polida de uma amostra no instrumento APME. Raios X característicos gerados são dispersados e analisados pelo espectrômetro (com um cristal de difração como na fluorescência de raios X) ou num sistema de energia dispersiva (ver a Fig. 14.24 para uma seção esquemática através do equipamento).

às várias interações entre os raios X gerados e o seu caminho através da amostra antes da detecção pelo espectrômetro, e é baseada em padrões utilizados para comparações das quantidades medidas. Estas correções de matriz são obtidas por um computador *online* com o equipamento.

Como a ME envolve um feixe de elétrons focalizado que pode causar considerável aquecimento da área de análise da amostra e como a análise também envolve um volume muito pequeno, o procedimento de preparação da amostra é crítico para a obtenção de análises precisar. Em geral, a amostra a ser analisada é uma amostra (ou estampa polida) de um mineral, rocha ou outro material sólido com excelente polimento. A superfície polida é posicionada sob o feixe de elétrons por um estágio movimentado com um mecanismo preciso e, geralmente, controlado pelo computador. Isto permite a localização de grãos ou áreas de análise tão pequenas como 1 μm em diâmetro, como visualizado no campo de um microscópio óptico poderoso (luz transmitida e refletida) embutido na coluna do feixe de elétrons.

Geralmente, elementos químicos desde o boro (B) até o urânio (U) podemos ser analisados por esta técnica. O limite mínimo de detecção para a maioria dos elementos analisados pela técnica da microssonda eletrônica não é tão bom quanto o da fluorescência de raios X devido à presença de um espectro (de fundo) contínuo. Contudo, a capacidade de obter uma análise química quantitativa em um volume muito pequeno de material (ou em um grão mineral específico) é a principal razão para o amplo uso desta técnica nos estudos de minerais, rochas, cerâmicas, ligas e outros materiais.

Como num MEV, o feixe de elétrons numa microssonda eletrônica pode ser movido em alta velocidade por meio de uma pequena área da amostra. A varredura do feixe pode gerar perfis e mapas de raios X, radiação de catodoluminescência (isto é, a emissão de radiação eletromagnética nos comprimentos de onda ultravioleta, visível ou infravermelho durante o bombardeio de elétrons) e elétrons secundários e retroespalhados. Um EDS ou um espectrômetro por dispersão em comprimento de onda registra a radiação de raios X gerados na pequena área escaneada. A Fig. 14.31 é um exemplo do zoneamento de Mn na calcita expressa *qualitativamente* por catodoluminescência. Um perfil *quantitativo* através desta calcita zonada é apresentado na parte inferior da fotografia. O gráfico mostra a distância na horizontal e a porcentagem de peso quantitativa para o Mn e o Fe na vertical. Estes dados quantitativos foram produzidos com o feixe de elétrons estacionário, posicionado em pontos específicos ao longo de uma linha; a cada ponto analisado, os sinais de raios X resultantes foram convertidos para valores de porcentagem em peso de Mn e Fe através das complexas correções de matriz mencionadas previamente. Cada um destes pontos de análise química permite estimar quantitativamente a troca de condições durante o crescimento da calcita.

FIGURA 14.31 Uma seção polida de calcita que apresenta um zoneamento bem definido e delineado por catodoluminescência sob o feixe de elétrons que é variado sobre a superfície da amostra. A área total escaneada e fotografada é de 1,000 × 1,000 mm. Zonas com alta luminescência (regiões com brilho) são mais ricas em manganês que as regiões mais escuras. Um perfil quantitativo ao longo da linha inclinada no canto esquerdo superior mostra a variação Fe-Mn em porcentagem de peso. (Conforme Denniston, R. F. C. K. Shearer, G.D.Layne, and D. T. Vaniman. 1997. SIMS analyses of minor and trace element distribution in fracture calcite from Yucca Mountain, Nevada, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61: 1803-13.)

FIGURA 14.32 Ilustração esquemática do processo do espalhamento mostrando emissão de partículas secundárias induzidas pela colisão com uma cascata de partículas primárias. (Conforme MacRae, N. 1995. Secondary ion mass spectometry. *The Canadian Mineralogist* 33:219-36.)

Técnicas adicionais

Espectrometria de massas por íons secundários (EMIS)*

Esta técnica oferece uma análise elementar quantitativa de alta sensibilidade, *in situ*, com limites de detecção na escala de partes por milhão (ppm) até partes por bilhão (ppb). A maioria dos elementos químicos do H ao U, bem como os seus isótopos, podem ser analisados. Enquanto os níveis de detecção são inferiores aos da ME, a resolução lateral desta técnica analítica de superfície é de aproximadamente 5 μm, superior à da ME.

O equipamento emprega um feixe focalizado de íons que colide com a superfície sólida da amostra. Os átomos da superfície da amostra são extraídos como íons secundários e analisados com respeito a massa (utilizando um espectrômetro de massa). Este processo de colisão (Fig. 14.32) faz com que os átomos na ou próximo da superfície escapem devido à energia recebida a partir do feixe de íons. Neste processo, as partículas são ejetadas como átomos ou moléculas em um estado neutro, excitado ou ionizado, mas somente as espécies ionizadas podem ser utilizadas para análise de EMIS. O equipamento consiste numa fonte que bombardeia íons primários (geralmente O^- ou Cs^+) e que são dirigidos na amostra por um sistema de lentes. Na maior parte dos instrumentos utilizados para análises mineralógicas, os íons secundários (produzidos por espalhamento na superfície da amostra) são extraídos e focalizados em um espectrômetro de dupla focalização e que separa os íons com base na energia e massa. A espectrometria de massas é extremamente sensível e pode detectar diferenças de massa entre isótopos do mesmo elemento. Fig. 14.33 mostra o esquema geral do equipamento.

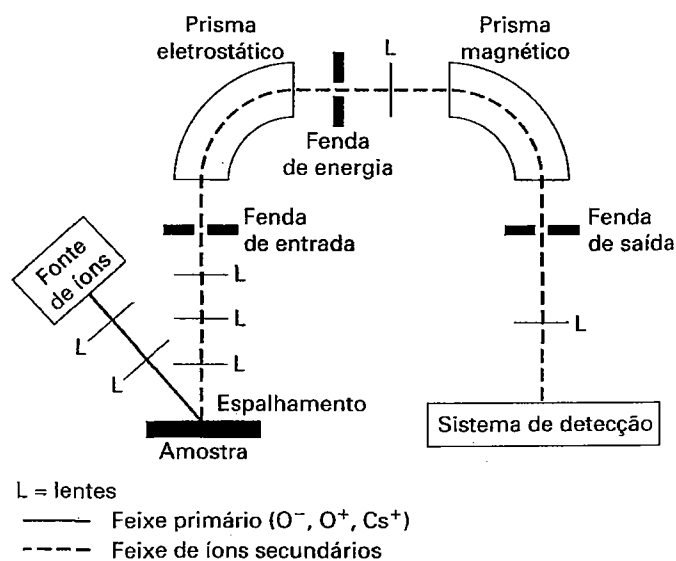



FIGURA 14.33 Diagrama esquemático de uma microsssonda iônica. (Ilustração cortesia de C. Shearer, Institute of Meteoritics, University of New Mexico, Albuquerque.)

* N. de R.T.: Em inglês, SIMS – Secondary Ion Mass Spectrometry.

Embora o aparelho possa ser utilizado para determinar a concentração de qualquer elemento químico (especialmente aqueles que ocorrem em níveis muito baixos), é geralmente aplicado para a determinação da abundância e distribuição dos elementos leves (como, por exemplo, H, Li e B, que não podem ser detectados com a ME), elementos terras-raras (ETR) e de isótopos. Elementos leves afetam a estequiometria do mineral e podem fornecer informações sobre as condições de formação do mineral. ETRs são geralmente utilizados como indicadores petrogenéticos (petrogênenese á aquela parte da petrologia que se relaciona com a origem e formação da rocha). Em amostras geológicas, a abundância das ETRs está tipicamente abaixo dos limites de detecção da análise por microssonda eletrônica. A técnica EMIS também permite discriminar a composição isotópica, para utilizar em datações absolutas e para estudos de difusão em minerais.

A microssonda iônica conhecida como SHRIMP* é a única que tem a capacidade de análise acurada de U e Pb em microescala (área de análise de aproximadamente 20 μm). Esta técnica tem tido muito sucesso em análises de U e Pb em partes individualizadas de grãos de zircão para determinação de idade das rochas mais antigas (aproximadamente quatro bilhões de anos) no Pré-Cambriano.

Microscópio de força atômica (MFA)

Uma possibilidade diferente para o estudo de superfícies minerais é obtida com o MFA**. Esta técnica de imagem de alta resolução permite o estudo da morfologia e a estrutura da superfície na escala atômica. O microscópio de força atômica foi desenvolvido como extensão do microscópio de tunelamento, que é aplicado a materiais eletricamente condutores, como metais, ou semicondutores, como sulfetos. No microscópio de tunelamento, uma ponteira atômica polarizada eletricamente é colocada próximo da superfície do material condutor. Os elétrons tunelam do material até a ponta ou da ponta para o material. A variação lateral da corrente reflete a topografia da superfície numa escala atômica ou quase atômica. Microscópios de força atômica produzem imagens em escalas similares para isolantes.

O microscópio de força atômica utiliza forças entre os átomos que formam a superfície da amostra e os átomos da ponteira acoplada à alavanca elástica (Fig. 14.34). A ponteira é mantida em contato com a superfície pela aplicação de uma pequena força na alavanca. Qualquer força atuando na ponteira defleta a alavanca e esta deflexão reflete a topografia atômica da superfície da amostra. O deslocamento da ponteira é proporcional à força entre a superfície e a ponteira. O encurvamento da alavanca pode ser medido opticamente pelo interferômetro a *laser* ou pela deflexão do feixe. Uma importante vantagem do MFA é que o material pode ser analisado como está, sem nenhum tipo de preparação.

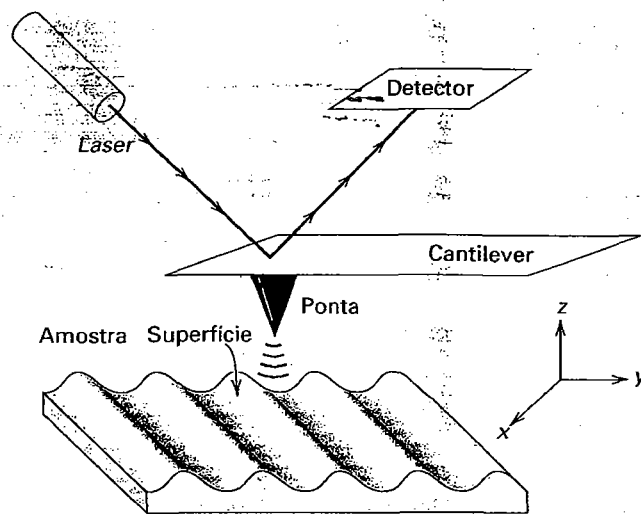



FIGURA 14.34 Ilustração esquemática de alguns dos componentes do microscópio de força atômica (MFA). (Diagrama cortesia de Hifang Xu, Departamento de Geologia e Geofísica, Universidade de Wisconsin, Madison.)

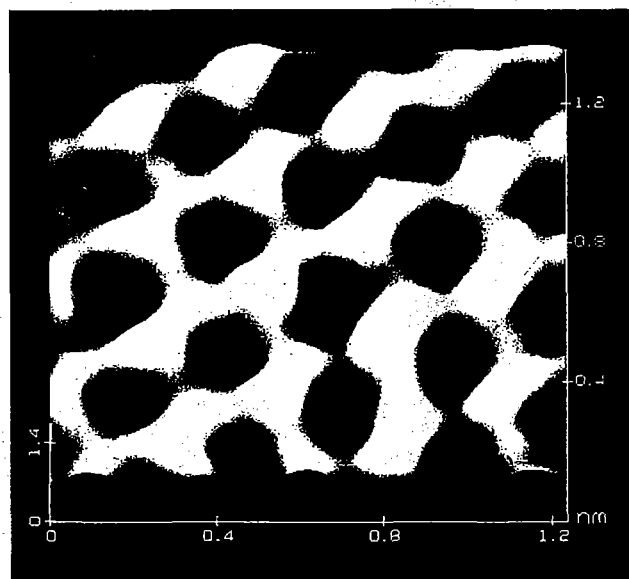



FIGURA 14.35 Uma imagem MFA da estrutura atômica de uma camada octaédrica que forma a superfície da camada do silicato lazardita, um dos três polimorfos da serpentina, $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$. Grupos de hidroxila (cinza claro) estão arranjados em triângulos e estão ligados a íons de magnésio (cinza médio). As áreas pretas são sítios vazios. A escala é mostrada em incrementos de 0,4 nm (4Å). (Conforme Wicks, F. J., K. Kjoller, R. K. Eby, F. C. Hawthorne, G. S. Henderson, and G. A. Vrdoljak. 1993. Imaging the internal atomic structure of layer silicates using the atomic force microscope. *The Canadian Mineralogist* 31: 541–50; photograph courtesy of F. J. Wicks.)

* N. de R.T.: Em inglês, Sensitive High-Resolution Ion Microprobe.

** N. de R.T.: Em inglês, AFM – Atomic Force Microscopy.

A Figura 14.35 é uma imagem MFA de uma camada octaédrica de lizardita, um dos três polimorfos da serpentina. A resolução (como apresentada nos eixos retangulares) é da ordem de 0,1 nm (1Å). No início deste capítulo também é apresentada uma imagem MFA. Tais imagens de alta resolução permitem que os cientistas possam avaliar processos como a cristalização, dissolução, adsorção e alteração na escala atômica.

Referências e leituras adicionais

Difração de raios X

Azaroff, L.V. 1968. *Elements of X-ray crystallography*. McGraw-Hill, New York.

Azaroff, L.V., and M. J. Buerger. 1958. *The powder method in X-ray crystallography*. McGraw-Hill, New York.

Bragg, W. L. 1949. *The crystalline state: A general survey*. G. Bell and Sons, Ltd., London.

Buerger, M. J. 1964. *The precession method in X-ray crystallography*. Wiley, New York.

Cullity, B. D. 1978. *Elements of X-ray diffraction*. 2nd ed. Addison-Wesley, Reading, Massachusetts.

Gibbs, G.V. 1982. Molecules as models for bonding in silicates. *American Mineralogist* 67: 421–451.

Klein, C. 2008. *Minerals and rocks: Exercises in crystal and mineral chemistry, crystallography, X-ray powder diffraction, mineral and rock identification, and Ore Mineralogy*. 3rd ed. Wiley, New York.

Klug, H. P., and L. E. Alexander. 1974. *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials*. 2nd ed. Wiley, New York.

Moore, D. M., and R. C. Reynolds, Jr. 1997. *X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals*. 2nd ed. Oxford University Press, New York.

Nuffield, E. W. 1966. *X-ray diffraction methods*. Wiley, New York.

Post, J. E., and D. L. Bish. 1989. Rietveld refinement of crystal structures using X-ray powder diffraction data. *Modern powder diffraction*, edited by D. L. Bish and J. E. Post. *Reviews in Mineralogy* 20: 277–308. Mineralogical Society of America, Washington, D.C.

Microscopia eletrônica de varredura e análise por microssonda eletrônica

Goldstein, J. I., D. E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, A. D. Romig Jr., C. E. Lyman, C. Fiori, and E. Lifshin. 1992. *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis, a text for biologists, material scientists, and geologists*. 2nd ed. Plenum Press, New York.

Microscopia eletrônica

Buseck, P. R., and S. Iijima. 1974. High resolution electron microscopy of silicates. *American Mineralogist* 59: 1–24.

Electron microscopy in mineralogy. 1976. Coordinating ed. H. R. Wenk. Springer-Verlag, New York.

Hirsch, P., A. Howie, R. B. Nicholson, D. W. Pashley, and M. J. Whelan. 1977. *Electron microscopy of thin crystals*. Robert E. Krieger Publishing Co., Malabar, Florida.

Veblen, D. R. 1985. Direct imaging of complex structures and defects in silicates. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 13: 119–46.

Análise química e por fluorescência de raios X

Laitenen, H. A., and S. Harris. 1975. *Chemical Analysis*. 2nd ed. McGraw-Hill, New York.

Liebhafsky, H. A., H. G. Pfeiffer, E. H. Winslow, and P. D. Zemany. 1960. *X-ray absorption and emission in analytical chemistry*. Wiley, New York.

Skoog, D. A., and J. L. Leary. 1992. *Principles of instrumental analysis*. 4th ed. Saunders College Publishing, New York.

Strobel, H. A., and W. R. Heineman. 1989. *Chemical instrumentation: A systematic approach*. 3rd ed. Wiley, New York.

Sylvester, P. ed. 2001. *Laser-ablation-ICPMS in the earth sciences*. Mineralogical Association of Canada, Ottawa, Ontario, Canada.

Willard, H. H., L. M. Merritt, J. A. Dean, and F. A. Settle. 1981. *Instrumental methods of analysis*. 6th ed. D. Van Nostrand Co., New York.

Análise por microssonda iônica

Reed, S. J. B. 1989. Ion microprobe analysis—A review of geological applications. *Mineralogical Magazine* 53: 3–24.

Sykes, D. E. 1989. Dynamic secondary ion mass spectrometry. *Methods of surface analysis*. Edited by J. M. Walls. Cambridge University Press, New York.

Microscopia de força atômica

Binnig, G., C. F. Quate, and C. Gerber. 1986. Atomic force microscopy. *Physical Review Letters* 56: 930–33.

Hochella, M. F., Jr., C. M. Eggleston, V. B. Elings, and M. S. Thompson. 1990. Atomic structure and morphology of the albite {010} surface: An atomic force microprobe and diffraction study. *American Mineralogist* 75: 723–30.

Wicks, F. J., K. Kjoller, R. K. Eby, F. C. Hawthorne, G. S. Henderson, and G. A. Vrdoljak. 1993. Imaging the internal atomic structure of layer silicates using the atomic force microscope. *The Canadian Mineralogist* 31: 541–50.

Referências adicionais

Microbeam techniques in the earth sciences. 1995. Edited by F. C. Hawthorne and R. F. Martin. *The Canadian Mineralogist* 33, part 2: 201–508.

Spectroscopic methods in mineralogy and geology. 1988. Edited by F. C. Hawthorne. *Reviews in Mineralogy* 18. Mineralogical Society of America, Washington, D. C.

Zolensky, M. E., C. Pieters, B. Clark, and J. J. Papike. 2000. Small is beautiful: The analysis of nanogram-sized astromaterials. *Meteorites and Planetary Science* 35: 9–29.

CAPÍTULO 15

Química dos Cristais e Descrições Sistemáticas de Elementos Nativos, Sulfetos e Sulfossais

Calcopirita, $CuFeS_2$, com cristais biesfenoidais de aspecto tetraédrico. Os cristais brancos são de quartzo, SiO_2, em prismas bem desenvolvidos com terminações romboédricas. (De St. Agnes, Cornualha, Inglaterra) (Museu de Mineralogia de Harvard)

Este capítulo e os quatro capítulos subsequentes discutem a cristaloquímica e as descrições sistemáticas dos minerais comuns e daqueles mais raros, de maior importância econômica. Estes cinco capítulos tratam em detalhes de, aproximadamente, 200 espécies minerais, que é um número relativamente pequeno comparado aos 4.155 minerais[1] conhecidos.* Os nomes e as composições químicas dos minerais relacionados, também são fornecidos. Das 4.155 espécies minerais conhecidas, 90 são elementos nativos e 624 são sulfetos e sulfossais combinados. Este primeiro capítulo fornece informações sobre um número considerável de minerais que têm importância econômica.

A descrição sistemática de todos os minerais[2] segue um esquema comum de apresentação. Os títulos usados e os dados de cada um são fornecidos a seguir:

[1] Todos os dados numéricos relativos às espécies minerais são cortesia de J. A. Mandarino, Toronto, Ontário, Canadá.

[2] Nomes dos minerais são grafados em letras maiúsculas e negrito (p. ex., **OURO**) ou minúscula (p. ex., **Acantita**). Os minerais grafados em letras maiúsculas são considerados os mais comuns ou importantes.

Cristalografia. Sob este título, são dadas as seguintes informações cristalográficas: sistema cristalino e o símbolo da classe cristalina.

As feições cristalográficas são normalmente observadas por inspeção visual, como hábito, macla** e formas cristalinas.

* N. de R. T.: Até a data da presente tradução, novembro, 2010, a International Mineralogical Association (IMA) reconhece 4.442 minerais.

** N. de R. T.: Também designada de "geminação".

São listados outros dados pertinentes sem subtítulos. Por exemplo, considere os dados seguintes para a cerussita:

Pmcn (grupo espacial), $a = 5{,}15$, $b = 8{,}47$, $c = 6{,}11$ Å (dimensões da cela unitária), $Z = 4$ (unidades de fórmula por cela unitária).

ds: 3,59(10), 3,50(4), 3,07(2), 2,49(3), 2,08(3) (linhas de raios X mais fortes em unidades de angstrom com intensidades relativas entre parênteses). Esta explicação em parênteses é omitida em descrições subsequentes.

Propriedades Físicas. São listadas as propriedades físicas *clivagem*, **D** (dureza relativa), **d** (densidade relativa), *brilho*, *cor* e *óptica* (breve resumo de dados ópticos).

Composição e Estrutura. É dada a composição química. Comumente, ela inclui a porcentagem de elementos ou de óxidos, bem como os elementos que substituem aqueles na fórmula química. São descritos resumidamente os aspectos mais importantes da estrutura cristalina.

Características Diagnósticas. As propriedades marcantes e os testes que ajudam a reconher o mineral, distinguindo-o de outros.

Ocorrência. É fornecida uma breve descrição do modo de ocorrência e associações minerais características e são mencionadas as localidades onde um mineral é ou foi encontrado, em quantidade ou qualidade notável. Para minerais encontrados abundantemente em todo o mundo, a ênfase está nas localidades norte-americanas.

Uso. Para um mineral de valor econômico, há uma descrição resumida de seus usos.

Espécies Semelhantes. A semelhança entre as espécies listadas para os minerais, cuja descrição antecede, pode estar baseada na composição química ou na estrutura cristalina.

Classificação mineral

A composição química foi a base para a classificação dos minerais desde a metade do século XIX. De acordo com este esquema, os minerais são divididos em classes, dependendo do ânion ou grupo aniônico dominante (p. ex., óxidos, haletos, sulfetos, silicatos, etc.). Há várias razões para este critério ser uma base válida para o amplo quadro da classificação mineral. Primeiro, os minerais que têm o mesmo ânion ou grupo aniônico em suas composições têm semelhanças familiares inconfundíveis, em geral, mais forte e claramente marcadas do que aqueles compartilhados por minerais que contêm o mesmo cátion dominante. Assim, os carbonatos se assemelham uns aos outros mais estreitamente do que minerais de cobre. Segundo, minerais relacionados pelo mesmo ânion tendem a ocorrer juntos, no mesmo ambiente geológico ou em ambientes geológicos semelhantes. Assim, os sulfetos ocorrem em associações mútuas em depósitos de veio ou do tipo substituição, enquanto os silicatos compõem a grande maioria das rochas da crosta terrestre. Terceiro, um esquema de classificação mineral é coerente com a prática química atual de numeração e classificação de compostos inorgânicos.

Porém, já nos primórdios do estudo de minerais reconheceu-se que a química sozinha não podia caracterizar um mineral adequadamente. Uma avaliação completa da natureza dos minerais era esperar até que fossem usados raios X para determinar as estruturas internas. Hoje está claro que a classificação mineral deve estar baseada na **composição química** e **estrutura interna**, porque estes juntos representam a essência de um mineral e determinam suas propriedades físicas. Princípios da cristaloquímica foram primeiramente usados por W. L. Bragg e V. M. Goldschmidt para silicatos. Este grande grupo de minerais foi dividido parcialmente em subclasses com base na composição química, mas, principalmente, em termos da estrutura interna. Dentro da classe dos silicatos, portanto, existem **subclasses** em cadeia, em folha etc., com base na ligação estrutural dos tetraedros de SiO_4. Tais princípios estruturais em combinação com a composição química originam uma classificação lógica. É este esquema de classificação que é usado nas seções subsequentes na mineralogia sistemática.

As divisões mais amplas das classificações usadas neste livro (como baseado em C. Palache, H. Berman and C. Frondel, *Dana's System of Mineralogy*, 7th ed. and H. Strunz and E. H. Nickel, *Strunz Mineralogical Tables*, 9th ed.; ver referências) são as seguintes:

Classes	Capítulo
Elementos nativos Sulfetos Sulfossais	Capítulo 15
Óxidos (a) Simples e múltiplos (b) Hidróxidos	Capítulo 16
Haletos Carbonatos Nitratos Boratos Fosfatos Sulfatos Tungstatos	Capítulo 17
Silicatos	Capítulos 18 e 19

Estas classes são subdivididas em **famílias**, com base nos tipos químicos, e as famílias, por sua vez, podem ser divididas em **grupos** baseados na semelhança estrutural. Um grupo é constituído de **espécies** que podem formar **séries** entre si. Espécies têm a mesma estrutura, mas composições químicas diferentes. A **espécie** pode ser subdividida em **variedades** químicas, por modificadores adjetivantes, que refletem a presença de quantidades incomuns dos elementos químicos. A seguir, estão alguns exemplos de tais modificadores:

Alumino:	rico em Al
Cálcio:	rico em Ca
Cromo:	rico em Cr
Ferro:	rico em Fe^{2+}
Ferri:	rico em Fe^{3+}
Magnésio:	rico em Mg
Mangano:	rico em Mn

Estes são usados nos minerais manganocalcita, ferrialofano e magnésio-ortita, como exemplo.

Em cada uma dessas classes, o mineral com a maior relação de metal para não metal é dado primeiro, seguido por aqueles que contêm progressivamente menos metal. Como um número relativamente pequeno de minerais é descrito neste texto, frequentemente apenas um membro de um grupo ou família está representado e, assim, um rigoroso respeito à divisão e subdivisão é impraticável.

Os minerais são agrupados em várias outras classes. Embora novos minerais sejam descobertos todos os anos, a Tabela 15.1 fornece uma lista com o total de minerais conhecidos em 2006 organizados por classe (dados de J. Mandarino, março de 2006). Isto mostra uma rápida visão da raridade ou abundância das espécies minerais nas várias classes.

TABELA 15.1 Classes químicas representadas no banco de dados de Mandarino*

Classe química	Número
Acetatos	3
Antimoniatos	13
Antimonitos	8
Arseniatos	256
Arsenietos	29
Boratos	135
Carbetos	7
Carbonatos	234
Cromatos	18
Citratos	1
Formiatos	2
Germanatos	3
Haletos	150
Iodatos	11
Molibdatos	24
Elementos nativos, ligas	90
Nitratos	15
Nitretos	5
Orgânicos	18
Oxalatos	17
Óxidos e hidróxidos	411
Fosfatos	438
Fosfetos	3
Selenatos	2
Selenitos	21
Silicatos	1.139
Sulfatos	301
Sulfetos, selenetos, teluretos, sulfossais	624
Sulfitos	4
Teluratos	21
Teluritos	33
Tungstatos	18
Vanadatos	69
Oxissais de vanádio	32
Total	4.155

* Dados gentilmente cedidos por J. A. Mandarino, Toronto, Ontário, Canadá; março de 2006.

Cristaloquímica de elementos nativos, sulfetos e sulfossais

Elementos nativos

Com a exceção dos gases livres da atmosfera, são encontrados aproximadamente 20 elementos no estado nativo.* Estes elementos podem ser divididos em (1) **metais**; (2) **semimetais**; (3) **não metais**. Os **metais nativos** mais comuns, os quais exibem estruturas muito simples, constituem três grupos: o *grupo do ouro* (grupo espacial: *Fm*3*m*): ouro, prata, cobre e chumbo, todos são isoestruturais; o *grupo da platina* (grupo espacial: *Fm*3*m*): platina, paládio, irídio e ósmio, todos são isoestruturais; e o *grupo do ferro*: ferro e níquel-ferro, sendo que o Fe puro e a camacita têm grupo espacial *Im*3*m* e a variedade mais rica em Ni, do níquel-ferro (tenita), *Fm*3*m*.

Metais		Semimetais	
Grupo do ouro		Grupo do Arsênio	
Ouro	Au	(Arsênio	As)
Prata	Ag	(Bismuto	Bi)
Cobre	Cu	Não metálicos	
Grupo da platina		Enxofre	S
Platina	Pt	Diamante	C
Grupo do ferro		Grafita	C
Ferro	Fe		
(Camacita	Fe, Ni)		
(Tenita	Fe, Ni)		

Adicionalmente, encontram-se o mercúrio, o tântalo, o estanho e o zinco. Os **semimetais nativos** formam dois grupos isostruturais: o arsênio, o antimônio e o bismuto (grupo espacial *R*3*m*), e os menos comuns, o selênio e o telúrio (grupo espacial $P3_121$). Os **não metais** mais importantes são o enxofre e o carbono, sob a forma de diamante e grafita.

Metais nativos

Nosso conhecimento sobre as propriedades e a utilidade dos metais surgiu a partir da descoberta de pepitas e massas de minerais do grupo de ouro. Muitas culturas primitivas relativamente avançadas eram limitadas no uso de metal àqueles encontrados no estado nativo.

Os elementos do **grupo do ouro** pertencem ao mesmo grupo na tabela periódica e, consequentemente, seus átomos têm algumas propriedades químicas semelhantes; todos são suficientemente inertes para ocorrerem em um estado elementar na natureza. Quando não estão combinados com outros elementos, os átomos desses metais são unidos na estrutura cristalina por ligação metálica relativamente fraca. Os minerais são isostruturais e são construídos em retículo cúbico de face centrada com átomos em coordenação 12 (ver Fig. 15.1a). Uma solução sólida completa ocorre entre ouro e prata, por

* N. de R.T.: Segundo MANDARINO, J. A.; BACK, M. E. *Fleischer's glossary of mineral species 2008*. Tucson: The Mineralogical Record Inc., 2008, são 28.

(a)

(b)

(c)

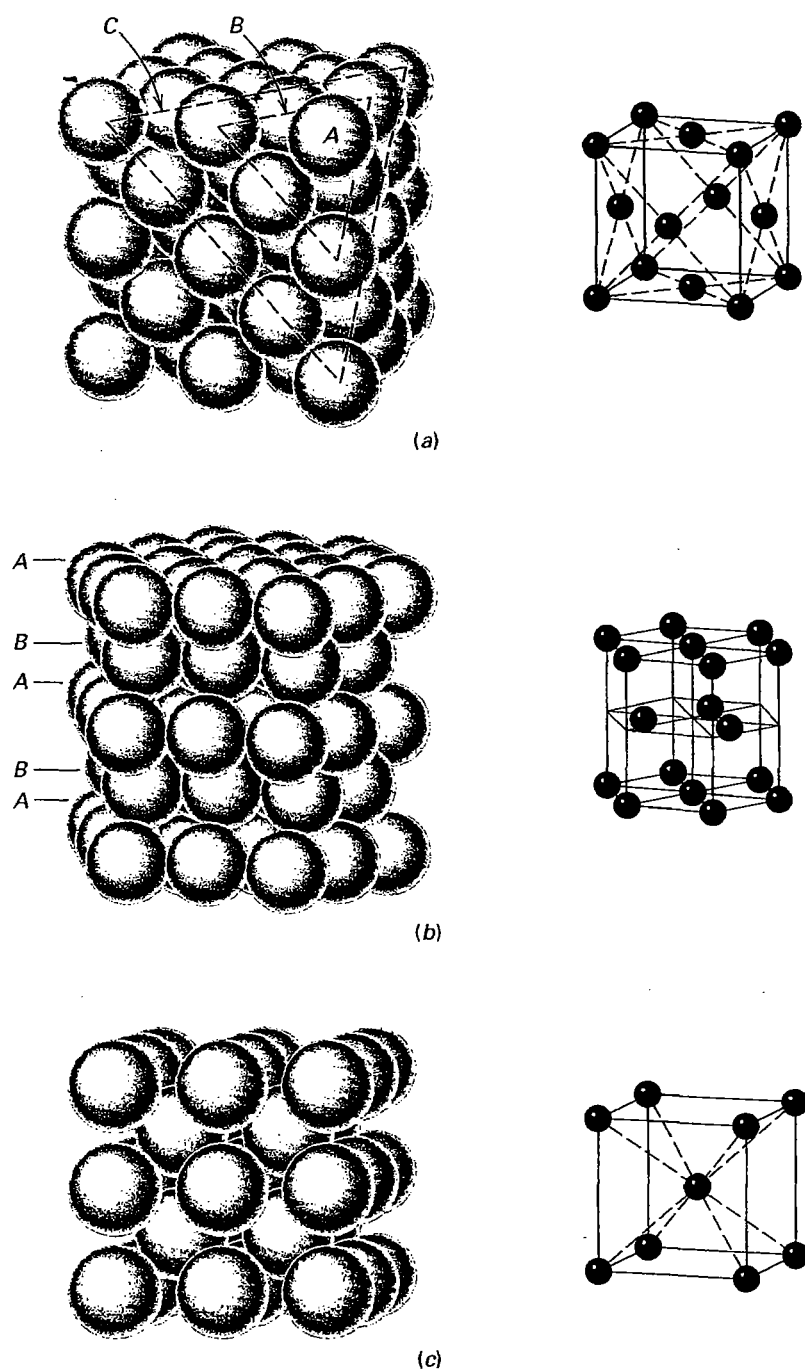



FIGURA 15.1 (a) Modelo de empacotamento cúbico mais compacto (*ABCABC*. . .) de esferas iguais como mostrado por Cu, Au, Pt e muitos outros metais. *Cada átomo do metal é rodeado por 12 vizinhos mais* próximos (ver também Figs. 4.1 e 4.2). As camadas de empacotamento próximo são paralelas a {111}. O reticulo cúbico de face centrada (*F*), compatível com esta sucessão de empacotamento, é ilustrado à direita. (b) Modelo de empacotamento hexagonal mais compacto (*ABAB*. . .) de esferas iguais como mostrado por Mg, Zn e Cd. Cada átomo do metal é rodeado por 12 vizinhos mais próximos (também ver Figs. 4.1 e 4.2). Este tipo de empilhamento conduz a um retículo hexagonal (*H*), como ilustrado à direita, que pode ser reinterpretado como um retículo romboédrico (R) (ver Fig. 7.16; nº 11). (c) Modelo de empacotamento cúbico de corpo-centrado mais compacto de esferas iguais, como mostrado por Fe. Cada esfera é rodeada por 8 vizinhos mais próximos. Este empacotamento não é tão compacto quanto o exibido por CCP e HCP. O retículo de corpo centrado (I) compatível com este modelo de empacotamento está ilustrado à direita.

esses elementos terem o mesmo raio atômico (1,44 Å). O cobre, devido ao seu menor raio atômico (1,28 Å), exibe apenas solução sólida limitada em ouro e prata. Inversamente, o cobre nativo possui apenas traços de ouro e prata na solução sólida.

As propriedades semelhantes dos membros deste grupo surgem da estrutura comum deles. Todos têm baixa dureza, são maleáveis, dúcteis e sécteis. Todos são excelentes condutores de calor e eletricidade, exibindo brilho metálico e fratura serrilhada, e têm pontos de fusão bastante baixos. Estas propriedades são conferidas pela ligação metálica. Todos são isométricos, hexaoctaédricos e têm altas densidades, que são o resultado do empacotamento cúbico compacto das estruturas.

Diferentes propriedades exibidas pelos minerais deste grupo surgem a partir das propriedades dos átomos dos elementos individuais. Assim, o amarelo do ouro, o vermelho do cobre e o branco da prata são propriedades atômicas. As desidades relativas dependem igualmente das propriedades atômicas e mostram-se grosseiramente proporcionais aos pesos atômicos.

Embora apenas a platina seja discutida aqui, o *grupo da platina* também inclui os minerais mais raros paládio, platinirídio e iridosmina. Os dois últimos são, respectivamente, ligas de irídio e platina e irídio e ósmio, com estruturas hexagonais de empacotamento compacto e grupo espacial $P6_3/mmc$. A

platina e o irídio, porém, têm estruturas cúbicas mais fechadas, semelhante a metais do grupo do ouro, com grupo espacial *Fm3m*. Os metais de platina são mais duros e têm pontos de fusão mais altos que metais do grupo do ouro.

Os membros metálicos do **grupo do ferro** são isométricos e incluem o ferro puro (Fe), que só ocorre raramente na superfície da Terra, e duas espécies de níquel-ferro (*camacita* e *tenita*), que são comuns em meteoritos. Ferro e níquel têm raios atômicos quase idênticos (1.26 Å e 1.25 Å, respectivamente), assim o níquel pode frequentemente substituir algum ferro. Ferro puro e camacita, os quais contêm até, aproximadamente, 5,5% de peso em Ni, exibem um empacotamento cúbico compacto com grupo espacial *Im3m*. A tenita, que apresenta um conteúdo de Ni de 27 a 65% de peso, possui um empacotamento cúbico compacto com grupo espacial *Fm3m* (ver Figs. 15.1a e 15.1c). Estes dois minerais são característicos de meteoritos de ferro e sugere-se que ligas de Fe-Ni deste tipo constituam uma grande parte do núcleo da Terra.

Semimetais nativos

Os semimetais arsênio, antimônio e bismuto pertencem a um grupo isoestrutural com grupo espacial *R3m*. Suas estruturas, ao contrário daquelas dos metais, não podem ser representadas como um simples empacotamento de esferas, porque cada átomo está um pouco mais perto de três de seus vizinhos do que do restante dos átomos circunvizinhos. Na Fig. 15.2a, que representa a estrutura do arsênio (ou antimônio), as esferas intersectam-se mutuamente ao longo das áreas circulares planas. A ligação entre os quatro átomos mais próximos formam grupos piramidais (ver Fig. 15.2b), devido à natureza covalente dessas ligações. Esta covalência está relacionada com a posição destes semimetais no grupo V da tabela periódica em relação à eletronegatividade final de uma coluna. A ligação relativamente forte de quatro vizinhos mais próximos resulta em uma estrutura em camadas, como mostrado na Fig. 15.2b. Estas camadas são paralelas a (0001), e a fraca ligação entre elas dá origem a uma boa clivagem. Os membros deste grupo têm propriedades físicas similares. Eles são bastante frágeis e muito piores condutores de calor e de eletricidade do que os metais nativos. Estas propriedades refletem um tipo de ligação intermediária entre metálica e covalente. Assim, ela é mais forte e mais direcional do que a ligação metálica pura em suas propriedades e isto leva a menor simetria.

Em virtude da raridade dos minerais arsênio e bismuto nativos, não há descrição detalhada destas espécies.

Não metais nativos

A estrutura dos não metais – enxofre, diamante e grafita – são muito diferentes em relação aos metais e semimetais. O *enxofre* normalmente ocorre na forma cristalina ortorrômbica (com grupo espacial *Fddd*) na natureza; dois polimorfos monoclínicos são muito raros na natureza, mas são comumente produzidos sinteticamente. A estrutura ortorrômbica do S é estável à pressão atmosférica abaixo de 95,5°C e um polimorfo monoclínico é estável de 95,5 a 119°C. Este polimorfo monoclínico funde-se acima de 119°C. A cela unitária das formas ortorrômbicas do enxofre contém um número muito grande de átomos de S, 128. Os átomos de enxofre são organizados em anéis ondulados de oito átomos que formam moléculas de S_8 intimamente ligadas (ver Fig. 15.3a). Estes anéis são ligados uns aos outros pelas forças de van der Waals, com um espaçamento relativamente grande entre os anéis (ver Fig. 15.3b); 16 desses anéis estão presentes na cela unitária. Pequenas quantidades de selênio (raio atômico 1.16 Å) podem substituir o S (raio atômico 1.04 Å) na estrutura.

As estruturas dos dois polimorfos de carbono, *diamante* e *grafita*, são mostradas nas Figs. 15.4a e b. O diamante tem uma estrutura excepcionalmente unida e com ligações fortes, na qual cada átomo de carbono está unido com poderosas ligações covalentes e altamente direcionadas a quatro carbonos vizinhos, dispostos nos vétices de um tetraedro regular. A estrutura resultante, embora fortemente ligada, não

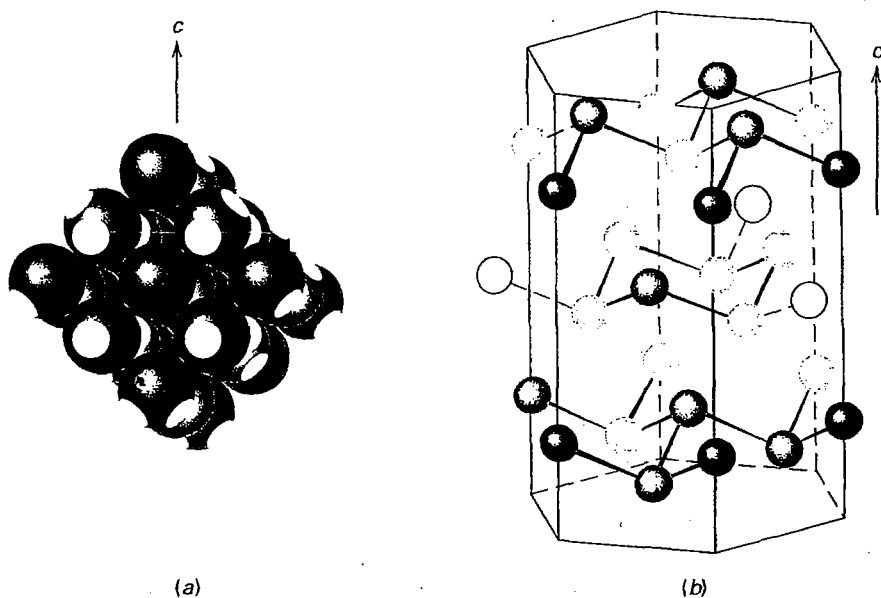



FIGURA 15.2 (a) Modelo de empacotamento compacto das estruturas de As e Sb. As áreas planas representam sobreposições entre átomos adjacentes. (b) A imagem ampliada da estrutura do As ou Sb mostra camadas onduladas do grupo das ligações covalentes, paralelas a (0001).

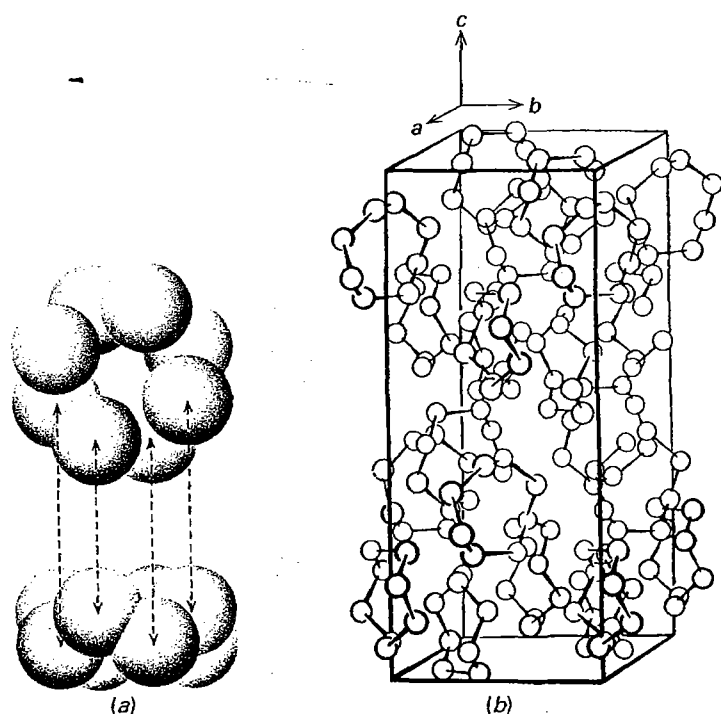



FIGURA 15.3 (a) Anéis S_8 do enxofre ortorrômbico visto paralelo (abaixo) e perpendicular a eles (acima). (b) Cela unitária da *estrutura do enxofre, mostrando o arranjo de anéis* S_8.

está empacotada compactamente e somente 34% do espaço disponível está cheio. A presença de camadas de átomos de carbono amplamente espaçadas está paralela a {111} (ver Fig. 15.4a), que indica uma clivagem octaédrica perfeita do diamante. As camadas {111} são planos de máxima concentração atômica.

A estrutura da grafita, ilustrada na Fig. 15.4b, consiste em anéis de seis membros nos quais cada átomo de carbono tem três vizinhos próximos, dispostos nos vértices de um triângulo equilátero. Três dos quatro elétrons de valência de cada átomo de carbono podem ser considerados como fixados por ligações covalentes apertadas com três vizinhos próximos no plano da camada. O quarto é livre para vagar pela superfície da camada, criando uma carga elétrica dispersa que é responsável por sua condutividade elétrica relativamente alta. Em contraste, o diamante, no qual todos os quatro elétrons de valência estão fixados em ligações covalentes, está entre os melhores isolalantes elétricos.

As camadas que compõem o cristal de grafita estão empilhadas de tal forma que as camadas alternadas estão em posição idêntica, com a camada intermediária deslocada a uma distância de metade de um período no plano das camadas (ver Fig. 15.4b). A distância entre as camadas é muito maior que um diâmetro atômico, e as forças de ligação de van der Waals, perpendicularmentes às camadas, são muito fracas. Esta separação ampla e ligação fraca dão origem à clivagem basal perfeita e ao fácil deslizamento paralelamente às camadas. Devido a esta estrutura aberta, somente 21% do espaço disponível na grafita está preenchido, e a densidade relativa é proporcionalmente menor do que a do diamante. Ver módulos III e IV do CD-ROM para diversas ilustrações das estruturas do diamante e da grafita.

Sulfetos

Os sulfetos formam uma importante classe de minerais que incluem a maioria dos minerais-minérios. [Um **minério** é *material natural do qual pode ser extraído um ou mais minerais*, de valor econômico com um lucro razoável. Um mineral-minério é aquela parte de um depósito de minério, normalmente metálico, que é economicamente aproveitável (ver Quadro 15.1). Em contraste, a **ganga** é o material sem valor associado ao minério.] Estão classificados com eles, os sulfoarsenetos, arsenetos, selenetos e teluretos, minerais similares, embora mais raros.

A maioria dos sulfetos é opaca com cores distintivas e traços caracteristicamente coloridos. Aqueles que não são opacos, como cinábrio, realgar e ouro-pigmento, têm cores distintivas, índices de refração extremamente altos e só transmitem luz nas extremidades finas.

A fórmula geral dos sulfetos é $XmZn$, na qual X representa os elementos metálicos e Z o elemento não metálico. O normal é listar os vários minerais numa ordem decrescente de $X{:}Z$.

Os sulfetos podem ser divididos em pequenos grupos estruturais semelhantes, mas é difícil fazer generalizações sobre a estrutura deles. São encontrados enxofres com coordenação octaédricas regulares ou tetraédricas em muitos sulfetos simples como galena, PbS, (com uma estrutura do tipo de NaCl) e esfalerita, ZnS (ver Fig. 15.5a). Em sulfetos mais complexos, como também sulfossais, podem ser encontrados poliedros de coordenação distorcidos (ver tetraedrita, Fig. 15.5c). Muitos sulfetos têm ligação iônica e covalente, enquanto outros, exibindo a maioria das propriedades dos metais, têm as características das ligações metálicas. As estruturas e alguns aspectos

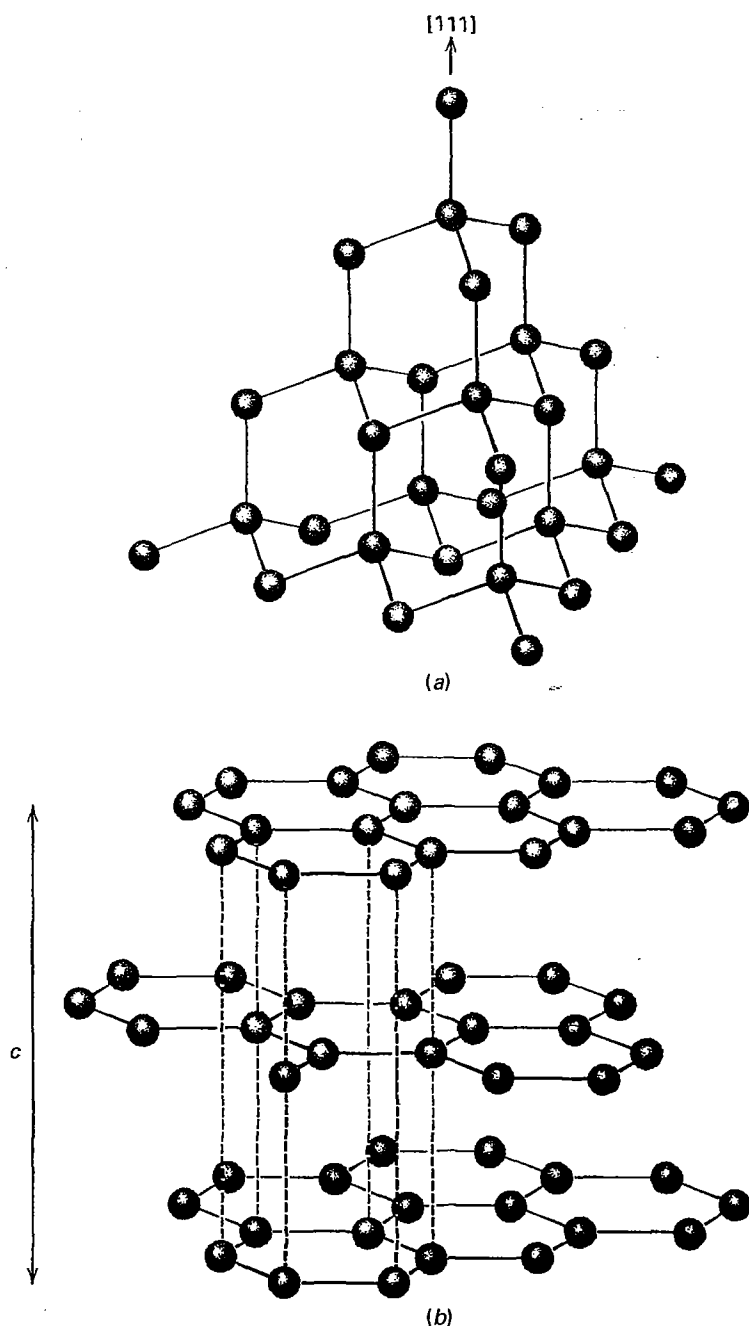



FIGURA 15.4 (a) Representação parcial da estrutura do diamante. O plano horizontal é {111}. (b) Estrutura da grafita com camadas // {0001}. Linhas verticais tracejadas ligam átomos em sucessivas camadas; estas linhas não representam ligações.

da cristaloquímica de alguns sulfetos mais comuns (como esfalerita, calcopirita, pirita, marcassita e covellita) são discutidos.

O ZnS ocorre em duas formas polimórficas: estruturas tipo esfalerita (Fig. 15.5a) e tipo wurtzita (Fig. 15.6). Tanto na estrutura da esfalerita quanto da wurtzita, o Zn é rodeado por quatro enxofres em coordenação tetraédrica, mas na esfalerita, os átomos de Zn são organizados em um retículo cúbico de face centrada, considerando que na wurtzita eles estão, aproximadamente, em posições de empacotamento hexagonal mais compacto. O arranjo atômico na esfalerita é igual ao do diamante (ver Fig. 15.4a) no qual o carbono foi substituído por quantidades iguais de Zn e S. A greenockita, CdS, um sulfeto relativamente raro, é isoestrutural com o ZnS e ocorre em ambos os tipos de estruturas, da esfalerita e wurtzita. Na esfalerita natural, ocorre uma extensa substituição do Zn pelo Fe^{+2} e uma limitada pelo Cd^{+2} (ver Tabela 5.4).

A calcopirita, $CuFeS_2$, tem uma estrutura (Fig. 15.5b) que pode ser derivada da estrutura da esfalerita, substituindo regularmente os íons de Cu e Fe por Zn na esfalerita; isto conduz a uma duplicação da cela unitária. A estanita, Cu_2FeSnS_4, tem uma estrutura baseada na esfalerita, na qual camadas ordenadas de Fe e Sn se alternam com camadas de Cu (a calcopirita pode ser reescrita como $Cu_2Fe_2S_4$; isto ilustra quimicamente a grande semelhança com Cu_2FeSnS_4).

QUADRO 15.1 Geologia econômica

Desde o alumínio em latas de refrigerantes, cobre em todos os dispositivos elétricos e zinco em fitas isolantes prateadas, a humanidade depende de elementos químicos extraídos de minerais da Terra. Devido ao papel crítico que os materiais do solo desempenham para a sobrevivência das nações, seus avanços tecnológicos e seu padrão de vida, uma disciplina inteira da geologia, a **geologia econômica**, é dedicada ao estudo dos minerais economicamente importantes. (Consulte o Capítulo 1 para a média anual do uso de mineral nos Estados Unidos.)

Embora estas valiosas mercadorias abranjam desde depósitos de metais base a minerais não metálicos, carvão, óleo e água, o campo da geologia econômica focaliza, principalmente, os depósitos minerais metálicos. Quando um metal está suficientemente concentrado de forma que pode ser minerado e extraído com lucro, é considerado como um **minério**. Portanto, minério é um **termo econômico** que não tem nenhuma significação geológica específica. Os minerais associados aos minérios que não podem ser evitados durante a extração e não têm valor são denominados **ganga**. Por exemplo, a esfalerita, ZnS, comumente ocorre com o quartzo, SiO_2. A esfalerita é um mineral minério do qual o Zn é extraído, enquanto o quartzo é o mineral de ganga. Minerais de minérios são, geralmente, metais nativos, sulfetos e óxidos (ver lista que segue). Só sob excepcionais circunstâncias geológicas minerais de minério são suficientemente concentrados para desenvolver depósitos de minérios. Para capacitar os geólogos a descobrir novos depósitos, os processos de formação do minério e os ambientes fisicoquímicos em que eles são depositados devem ser entendidos. Como os minerais retêm, comumente, um registro destes processos, os geólogos devem ter uma forte base na ciência mineral.

Os depósitos minerais são divididos em duas grandes categorias: recursos e reservas. Um **recurso** é aquela quantidade total de um material geológico, tanto os descobertos e desconhecidos (mas que se pode inferir que existam), que podem ter potencial econômico para recuperação futura. Em contraste, uma **reserva** é uma parte pequena de um recurso que foi descoberta e pode ser lucrativa, legal e tecnicamente extraída usando mineração e práticas de produção contemporânea. Com avanços tecnológicos ou flutuações de *commodities* nos mercados, recursos podem alcançar o *status* de reservas. Como minerais econômicos são gerados em escala do tempo geológica, todos os metais devem ser considerados recursos não renováveis. Estes valiosos materiais são encontrados em todo o mundo, mas não são distribuídos uniformemente entre as nações. Guerras foram travadas com o objetivo de assegurar tais depósitos, e em tempo de guerra, depósitos específicos podem ser criticamente necessários, como foi o caso do Pb na Segunda Guerra Mundial, utilizado para munições.

Cristal de ouro que exibe um octaedro irregular. O espécime é de Beresovsk Ekaterinburg Oblast, Rússia e tem 2,6 cm de altura (a fotografia é cortesia de Jeff Scovil collection © Jeff Scovil).

O ouro é um mineral de minério bem conhecido que foi valorizado por muito tempo pela sua beleza e durabilidade, mas também é uma mercadoria valiosa a longo prazo. Estima-se que foram mineradas 150.000 toneladas de ouro ao longo da história da humanidade*. Estima-se que cerca de 15% deste ouro tenham sido perdidos ou usados em processos dissipativos. Do montante remanescente, cerca de 25% estão retidos como estoque oficial e 75% estão retidos privadamente como barras, moedas e joias. Em 2004, o United States Geological Survey estimou as reservas mundiais de ouro em 42.000 toneladas métricas. A República da África do Sul é a maior produtora mundial de ouro, com cerca de 14% do total mundial, seguida pelos Estados Unidos, pela Austrália e China. Atualmente, o abastecimento do mercado mundial de ouro é de cerca de 3.900 t/ano (um grama por tonelada métrica = uma parte por milhão). A quantidade média de ouro em um minério deste metal é de cerca de 5 gramas de ouro/t de rocha (Kesler, 1996), onde 1t é, aproximadanente, $1m^3$ de rocha. Então, um único anel de ouro de 20 g exigiria processar quatro toneladas de minério e geraria uma pilha de resíduo de cerca de 12 m^3 (assumindo um aumento de três vezes o volume de rocha pulverizada).

Barra de ouro com cerca de 284 g, conhecida como ouro em lingote. O lingote é cunhado legalmente por governos nacionais e o conteúdo é de ouro declarado, mas sem um valor de face declarado (Butterman and Amey, 2005). O lingote é vendido com um prêmio sobre o preço real da quantidade de ouro contido. Eles, como também as grandes barras de ouro, são guardados em cofres de muitos bancos centrais como também bancos de investimento. (Fotografia do departamento de pesquisa Wiley.)

A extração de metais altera a paisagem, e a necessidade de mais recursos minerais leva a exploração para regiões cada vez mais remotas. Com a expansão da mineração e do consumo de preciosos recursos terrestres, deve-se equilibrar a degradação ambiental associada à extração de materiais.

Alguns importantes minerais minérios incluem: argentita, Ag_2S; bornita, Cu_5FeS_4; cassiterita, SnO_2; cromita, $MgCr_2O_4$; cinábrio, HgS; cobre, Cu; ferrotantalita, $FeTa_2O_6$; galena, PbS; ouro, Au; hematita, Fe_2O_3; ilmenita, $FeTiO_3$; molibdenita, MoS_2; scheelita, $CaWO_4$; esfalerita, ZnS; uraninita, UO_2; volframita, $FeWO_4$.

*Fonte dos dados: U.S. Geological Survey, *Mineral Commodity Summaries*, January 2005. Butterman, W. C., and E. B. Amey, III. 2005. *Mineral commodity profiles – gold.* U.S. Geological Survey, Open-File Report 02-303.

Kesler, S. E., 1996. *Mineral resources, economics, and the environment.* MacMillan, New York.

Sulfetos, sulfoarsenetos e arsenetos

Acantita (Argentita)	Ag_2S	Cinábrio	HgS
Calcocita	Cu_2S	Realgar	AsS
Bornita	Cu_5FeS_4	Ouro-pigmento	As_2S_3
Galena	PbS	Estibinita	Sb_2S_3
Esfalerita	ZnS	Pirita	FeS_2
Calcopirita	$CuFeS_2$	Marcassita	FeS_2
Pirrotita	$Fe_{1-x}S$	Molibdenita	MoS_2
Nicolita	NiAs	Cobaltita	CoAsS
Millerita	NiS	Arsenopirita	FeAsS
Pentlandita	$(Fe, Ni)_9S_8$	Skutterudita	$CoAs_3$
Covellita	CuS		

A covellita, CuS, é um exemplo de uma substância quimicamente simples e com uma estrutura bastante complexa (ver Fig. 15.7), na qual parte do Cu apresenta coordenação tetraédrica, com quatro S, e parte coordenada por três S na forma de um triângulo. Portanto, a estrutura pode ser vista como feita de camadas de triângulos de CuS_3 entre camadas duplas de tetraedros de CuS_4; ligações covalentes unem as camadas enxofre-enxofre.

A pirita, FeS_2, tem uma estrutura cúbica, como mostrado na Fig. 15.8a. A estrutura contém ligações covalentes unindo S_2 emparelhados, como a posição ocupada pelo Cl na estrutura tipo do NaCl. A estrutura da pirita pode ser considerada como derivada da estrutura do NaCl, na qual o Fe é encontrado nas posições Na do NaCl (Fig. 4.17). Outra forma po-

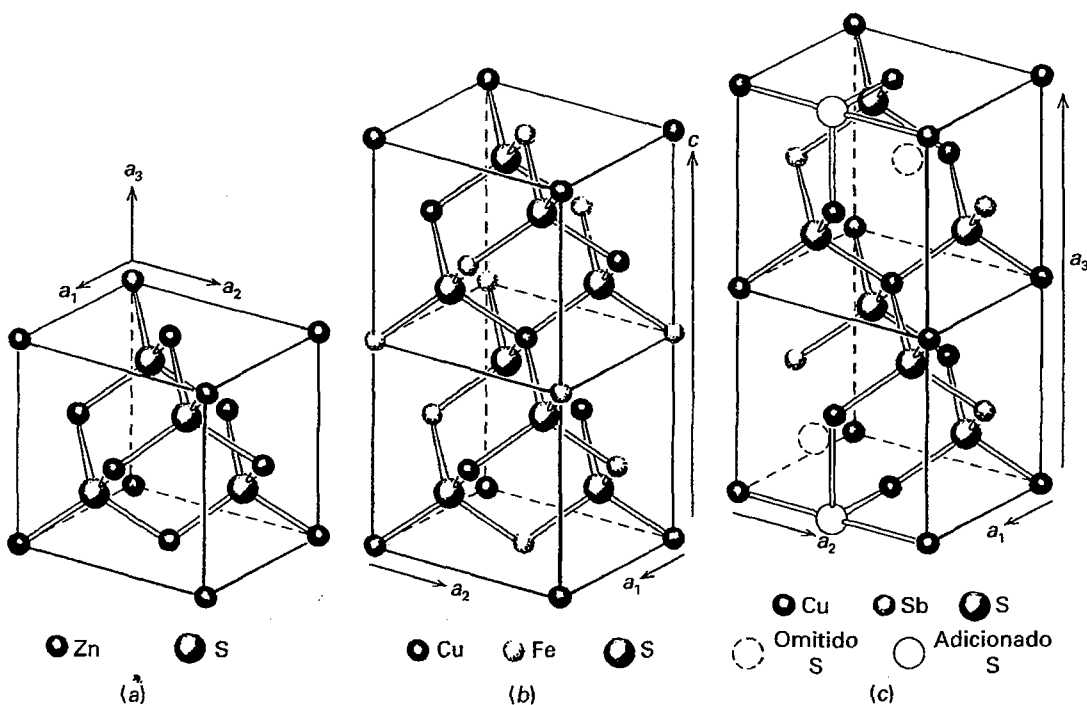



FIGURA 15.5 Estrutura da esfalerita e derivados. (a) Esfalerita, ZnS. Compare esta ilustração com a Fig. 4.19a. (b) Calcopirita, $CuFeS_2$. (c) Tetraedrita, $Cu_{12}Sb_4S_{13}$. (Conforme Wuensch, B.J. 1974. *Sulfide mineralogy, Reviews in Mineralogy* 1, Mineralogical Society of America, Washington, D.C.)

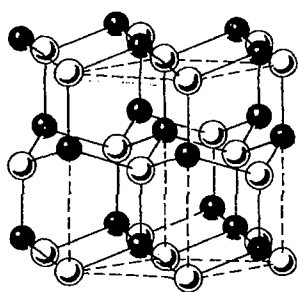



FIGURA 15.6 A wurtzita é um tipo de polimorfo do ZnS. Ver Fig. 15.5a para o polimorfo da esfalerita.

limórfica do FeS_2 é a marcassita (Fig. 15.8b), com uma estrutura ortorrômbica. Esta estrutura, como na pirita, contém estreitos espaçamentos de pares de S_2. Os campos de estabilidade dos dois polimorfos, pirita e marcassita, permanecem

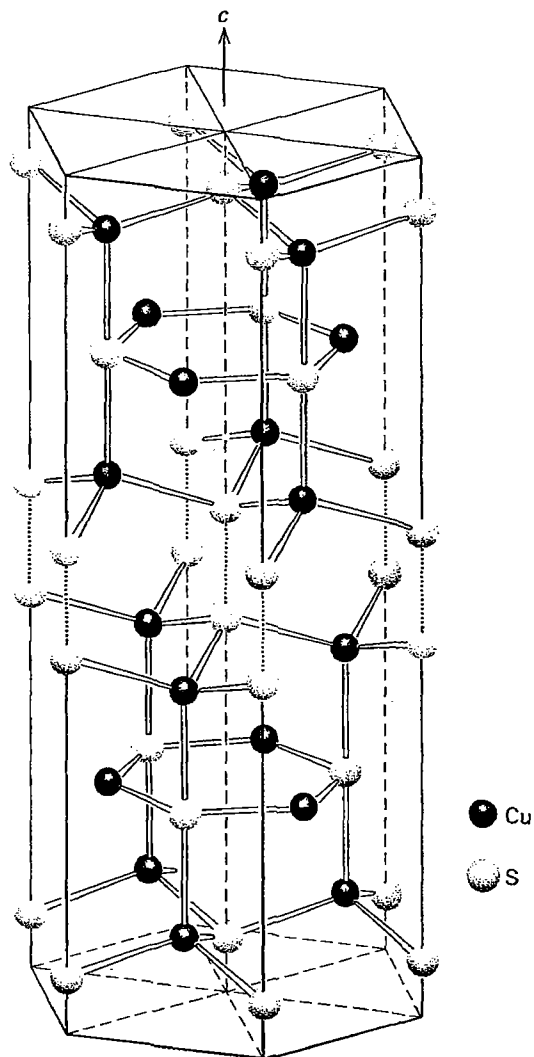



FIGURA 15.7 Estrutura da covellita, CuS. As linhas pontilhadas indicam ligações S-S covalentes. (Conforme Wuensch, B. J., 1974. *Sulfide Mineralogy, Reviews in Mineralogy* 1, Mineralogical Society of America, Washington, D.C.)

obscuros. A partir de ocorrências geológicas, alguém concluiria que a marcassita ocorre durante um intervalo de baixa a média temperatura em rochas sedimentares e veios metálicos. A pirita, no entanto, ocorre também como um constituinte magmático (alta *T*).

A estrutura da arsenopirita, FeAsS, pode ser derivada da estrutura da marcassita (FeS_2 ou FeSS) (ver Fig. 15.8c), na qual o S, por unidade de fórmula, é substituído por As. A coordenação geral dos átomos na marcassita e FeAsS é aproximadamente a mesma em ambas as estruturas.

Sulfossais

O termo **sulfossal** foi originalmente proposto para indicar que um composto era um dos sais que constituem uma série de ácidos na qual o enxofre tinha substituído o oxigênio de um ácido comum. Como tais ácidos podem ser meramente hipotéticos, é um pouco enganador tentar explicar esta classe de minerais desta maneira. No entanto, o termo sulfossal foi mantido para indicar certo tipo de mineral de enxofre não oxidado, que é estruturalmente distinto de um sulfeto.

Os sulfossais compreendem um grupo diversificado e relativamente grande de minerais, com cerca de 100 espécies. Eles diferem dos sulfetos, dos sulfoarsenetos e dos arsenetos, nos quais As, Sb, e raramente Bi, têm um papel mais ou menos como o dos metais na estrutura; nos sulfoarsenetos e arsenetos os semimetais ocupam o lugar do enxofre na estrutura. Por exemplo, na arsenopirita, FeAsS (Fig. 15.8c), o As é substituído por um S na estrutura do tipo da marcassita. Na enargita, Cu_3AsS_4, por outro lado, o As entra na posição do metal na estrutura do tipo da wurtzita e é coordenado por quatro íons vizinhos de S (ver Fig. 15.9). Os sulfossais podem ser considerados sulfetos duplos. Como tal, a enargita, Cu_3AsS_4, pode ser considerado $3Cu_2S{\cdot}As_2S_5$.

Os sulfossais ocorrem geralmente como uma minoria de minerais em veios hidrotermais associados com sulfetos mais comuns. Com raras exceções, eles são compostos contendo prata, cobre, chumbo, mas apenas poucos são abundantes o suficiente para servir como minérios destes metais. É feita menção para apenas cinco sulfossais mais importantes.

Descrições sistemáticas

Metais nativos

OURO–Au

Cristalografia. Isométrico; $4/m\bar{3}2/m$. Os cristais são comumente octaédricos (Fig. 15.10a, ver também Quadro 15.1), raramente mostrando as faces do dodecaedro, do cubo e do trapezoedro {113}. Frequentemente, ocorrem em grupos de cristais arborescentes com cristais alongados na direção de um eixo de simetria ternária, ou achatados paralelamente a uma face de octaedro. Os cristais são irregularmente formados, passando para filiformes, reticulados e dendríticos (Fig. 15.10b). Raramente exibem formas cristalinas; normalmente em placas, escamas ou massas irregulares.

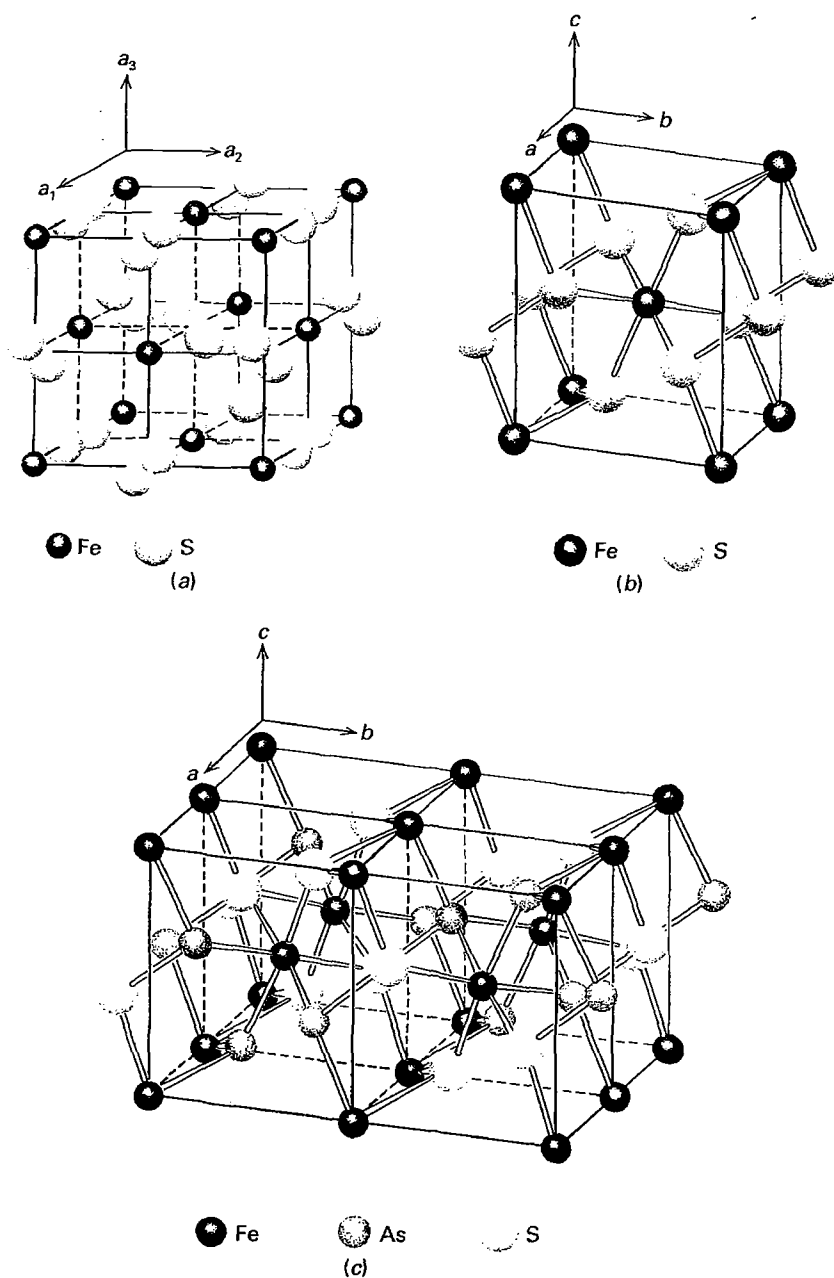



FIGURA 15.8 (a) Estrutura da pirita, baseada no tipo da estrutura do NaCl (compare com Fig. 4.10a). Note reduzido espaçamento dos enxofres nos grupos S_2. (b) Estrutura da marcassita, mostrando coordenação de íons dos vizinhos mais próximos. (c) Estrutura da arsenopirita, FeAsS, derivada do tipo da estrutura da marcassita. (b e c conforme Wuensch, B.J. 1974. *Sulfide Mineralogy, Reviews in Mineralogy* 1, Mineralogical Society of America, Washington, D.C.)

*Fm*3*m*; a = 4,079 Å; Z = 4. *ds*: 2,36(10); 2,04(7); 1,443(6); 1,229(8); 0,785(5).

Propriedades físicas. D $2\frac{1}{2}$–3. **d** 19,3 quando puro. A presença de outros metais diminui a densidade relativa que pode apenas 15. *Fratura* serrilhada. Muito maleável e dúctil. Opaco. A *cor* possui vários matizes de amarelo dependendo da pureza, que fica mais pálido com aumento de prata (ver Estampa I, nº 1).

Composição e estrutura. Existe uma solução sólida completa entre Au e Ag, e a maioria do ouro contém alguma Ag. O ouro da Califórnia contém 10% a 15% de Ag. Quando a Ag está presente em quantidades superiores a 20%, a liga é conhecida como eletro. Pequenas quantidades de Cu e Fe podem estar presentes, como também traços de metais Bi, Pb, Sn, Zn e platina. A pureza, ou qualidade do ouro, é expressa em partes por 1.000. A maioria do ouro contém, aproximadamente, 10% de outros metais e tem uma pureza de 900. A estrutura do ouro está baseada no empacotamento cúbico mais compacto dos átomos de Au (ver Fig. 15.1a).

Características diagnósticas. O ouro é distinguido de sulfetos amarelos, como pirita e calcopirita, e das palhetas amarelas de micas alteradas por sua sectilidade e sua densidade relativa elevada.

Ocorrência. O ouro tem uma abundância média de 0,004 ppm na crosta da Terra e é, portanto, um elemento raro. Ele ocorre na natureza amplamente distribuído em pequenas quantidades. É encontrado comumente em veios que têm uma relação genética com tipos silicatados de rochas ígneas. A maior parte do ouro ocorre como metal nativo. Para uma lista de minerais raros de ouro, ver "Espécies Semelhantes".

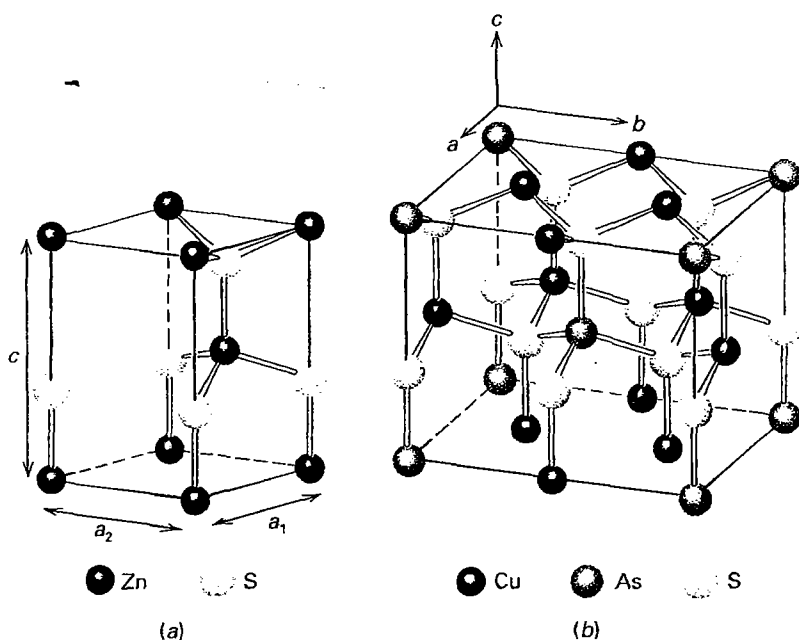



FIGURA 15.9 (a) Wurtzita com estrutura do tipo ZnS. (b) Enargita, Cu_3AsS_4, um ortorrômbico derivado da estrutura da wurtzita. (Conforme de Wuensch, B. J. 1974. *Sulfide Mineralogy, Reviews in Mineralogy* 1, Mineralogical Society of America, Washington, D.C..)

As principais fontes de ouro são os veios hidrotermais de quartzo aurífero onde, junto com pirita e outros sulfetos, o ouro foi depositado a partir de soluções ascendentes com os respectivos minerais. O ouro também é recuperado como um subproduto em depósitos de sulfetos minerados essencialmente para metais. Ele é apenas misturado mecanicamente com os sulfetos e não está em substituição química. Na maioria dos veios, o ouro é finamente disseminado e uniformemente distribuído, sendo que sua presença no minério só pode ser descoberta a partir de técnicas microscópicas.

Quando veios contendo ouro sofrem intemperismo, o ouro liberado ou permanece no terreno como um depósito eluvial ou é levado para os riachos vizinhos para formar um depósito de plácer. Devido à sua densidade relativa elevada, o ouro trilha seu caminho em areias claras e pedregulhos, hospedando-se em irregularidades ou capturado nas fendas das rochas no leito de riachos. As pepitas de ouro arredondadas ou achatadas de plácer podem ser removidas por meio de bateamento, um processo de lavar o sedimento, que deixa apenas o concentrado pesado, do qual o ouro pode ser facilmente separado. Em larga escala, a areia aurífera é lavada em calhas

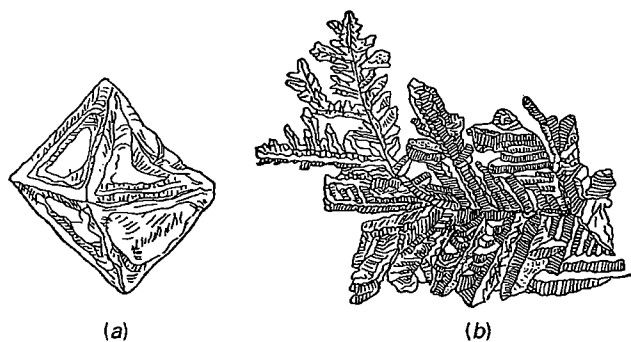
FIGURA 15.10 (a) Octaedro de ouro deformado. (b) Ouro dendrítico.

onde o ouro fica retido atrás de barreiras ou cascatas e forma amálgama com o mercúrio colocado atrás dos travessões. A maioria dos pláceres hoje é minerada com dragas, algumas das quais são tão grandes que podem extrair o ouro de milhares de metros cúbicos de cascalho por dia.

Da produção mundial estimada de ouro em 2004, cerca de 14% vieram da República da África do Sul. As fontes principais de ouro sul-africano são os conglomerados pré-cambrianos Witwatersrand "o Rand", no Transvaal, e conglomerados similares no Orange Free State. Acredita-se que as "camadas" nestes conglomerados, no qual o ouro está concentrado, são pláceres fósseis. Outros principais produtores de ouro são os Estados Unidos, a Austrália, a Rússia e o Canadá.

Os mais importantes produtores de ouro nos Estados Unidos, em importância decrescente, são os estados do Alasca, Nevada, Utah, Arizona e Montana. O ouro de Utah e do Arizona é essencialmente um subproduto da mineração de cobre. Durante os 100 anos que se seguiram à descoberta do ouro nos córregos da Califórnia, em 1848, este estado foi o produtor principal. As regiões produtoras mais importantes de ouro foram as de Mother Lode, em veios auríferos ao longo da vertente ocidental da Sierra Nevada.

Uso. A maioria do ouro existente é apropiado por vários países como barras e usado para reserva monetária. Um crescente montante é usado para propósitos de investimento na forma de medalhões e pequenas barras. Outros usos são em joias, instrumentos científicos, galvanoplastia, folha de ouro e na odontologia (ver Quadro 15.1).

Espécies semelhantes. Além do ouro nativo, há 19 minerais relativamente raros até extremamente raros, nos quais o ouro se combina com outros elementos. A maioria destes são teluretos. Os exemplos mais significativos são: *calaverita*, $AuTe_2$, associada com outros teluretos em Cripple Creek, Colorado, e em Kalgoorlie, na Austrália Ocidental; e *silvanita*, $(Au,Ag)Te_2$, também achado em Cripple Creek, Colorado, e

em Kalgoorlie, na Austrália Ocidental. Outros são: *krennerita* (Au,Ag)Te_2; *petzita*, Ag_3AuTe_2; *kostovita*, $CuAuTe_4$; *montebrasita*, $(Au,Sb)_2Te_3$; e *muthmannita* (Ag,Au)Te. Outras combinações são: *uytenbogaardtita*, Ag_3AuS_3; *fischesserita*, Ag_3AuSe_2; e *nagyagita* $Pb_5Au(Te,Sb)_4S_{5-8}$. Para uma lista completa de minerais contendo ouro, ver Wilson (1982) ou um banco de dados *on-line*. Referências são dadas no final do capítulo.

PRATA–Ag

Cristalografia. Isométrico; $4/m\bar{3}2/m$. Cristais são comumente malformados e em grupos ramificandos, arborescentes ou reticulados. Normalmente encontrado em massas irregulares, placas e escamas; localmente como fio fino ou grosso (Fig. 15.11).

Fm3m; a = 4,09 Å; Z = 4. *ds*: 2,34(10); 1,439(6); 1,228(8); 0,936(7); 0,934(8).

Propriedades físicas. D $2\frac{1}{2}$–3. **d** 10,5 quando pura, 10 a 12 quando impura. *Fratura* serrilhada. Maleável e dúctil. *Brilho* metálico. *Cor* e *traço* branco-prata, frequentemente manchada de castanho ou preto-acinzentado (ver Estampa I, nº 2).

Composição e estrutura. A prata nativa contém Au, Hg e Cu comumente ligado, mais raramente traços de Pt, Sb e Bi. *Amálgama* é uma solução sólida de Ag e Hg. A estrutura da prata está baseada no empacotamento cúbico mais compacto de átomos de Ag (ver Fig. 15.1a).

Características diagnósticas. A prata pode ser distinguida por sua maleabilidade, cor em superfície fresca e densidade relativa elevada.

Ocorrência. A prata nativa é distribuída amplamente em pequenas quantidades na zona oxidada de depósitos de minério. Porém, em depósitos maiores é o resultado da deposição de soluções hidrotermais primárias. Há três tipos de depósitos primários: (1) associado com sulfetos, zeólitas, calcita, barita, fluorita e quartzo como exemplificado pela ocorrência em Kongsberg, Noruega. As minas foram trabalhadas, nesta localidade, por centenas de anos e produziram espécimes magníficos de fios de prata (Fig. 15.11). (2) Com arsenetos e sulfetos de cobalto, níquel e prata e com bismuto nativo. Tal era o tipo nas velhas minas de prata em Freiberg e Schneeberg, na Saxônia, Alemanha, e em Cobalt, Ontário. (3) Com uraninita e minerais de cobalto-níquel. Depósitos em Jáchymov (Joachimsthal), República Tcheca, e em Great Bear Lake, Northwest Territories, Canadá, são deste tipo.

FIGURA 15.11 Prata, Kongsberg, Noruega.

Nos Estados Unidos, pequenas quantidades de prata nativa primária estão associadas com cobre nativo na Península de Keweenaw, Michigan. Esta foi a melhor fonte norte-americana de prata cristalizada. Em outros lugares dos Estados Unidos, grande parte da prata nativa é de origem secundária. A maioria das reservas do mundo provêm de sulfetos de prata e sulfossais. Grandes produtores de prata são: Peru, China, México, Austrália e Estados Unidos, com o México, historicamente, produtor muito importante.

Uso. É minério de prata, embora a maior parte da reserva do mundo provenha de outros minerais como: *acantita*, Ag_2S, *proustita*, Ag_3AsS_3, e *pirargirita*, Ag_3SbS_3. A prata tem muitos usos, o principal está em emulsões de filmes fotográficos, galvanoplastia, soldas, talheres, equipamentos eletrônicos e em desembaçadores de vidros traseiros de carros. Devido ao declínio da produção e o aumento dos preços, moedas de prata foram amplamene substituídas por outros metais, como níquel e cobre.

COBRE–Cu

Cristalografia. Isométrico; $4/m\bar{3}2/m$. Faces tetraexaédricas são comuns, como também o cubo, o dodecaedro e o octaedro. Cristais são normalmente malformados e em grupos ramificandos e arborescentes (Figs. 15.12a e b). Normalmente ocorre em massas irregulares, placas e escamas e em formas de fios torcidos.

Fm3m; a = 3,615 Å; Z = 4. *ds*: 2,09(10); 1,81(10); 1,28(10); 1,09(10); 1,05(8).

Propriedades físicas. D $2\frac{1}{2}$ - 3. **d** 8,9. Altamente dúctil e maleável. *Fratura* serrilhada. *Brilho* metálico. *Cor* vermelho-cobre em superfície fresca, normalmente escuro com brilho esmaecido por causa do embaçamento (ver Estampa I, nº 3).

Composição e estrutura. O cobre nativo contém, frequentemente, pequena quantidade de Ag, Bi, Hg, As e Sb. A estrutura do cobre está baseada no empacotamento cúbico mais compacto dos átomos de Cu (ver Fig. 15.1a).

Características diagnósticas. O cobre nativo pode ser reconhecido por sua cor vermelha em superfícies frescas, fraturas serrilhadas, densidade relativa elevada e maleabilidade.

Ocorrência. Foram achadas pequenas quantidades de cobre nativo em muitas localidades nas zonas oxidadas de depósitos de cobre associadas com cuprita, malaquita e azurita.

A maioria dos depósitos primários de cobre nativo está associada com lavas basálticas, onde a deposição do cobre foi resultado da reação de soluções hidrotermais com minerais de óxido de ferro. O único depósito principal deste tipo está na Península de Keneenaw, Michigan, na margem meridional do Lago Superior. As rochas da área são compostas por fluxo de lava básica pré-cambriana interestratificada com conglomerado. A série exposta ao longo de 160 Km no comprimento da península, mergulham a noroeste, abaixo do Lago Superior, para

(a) (b)

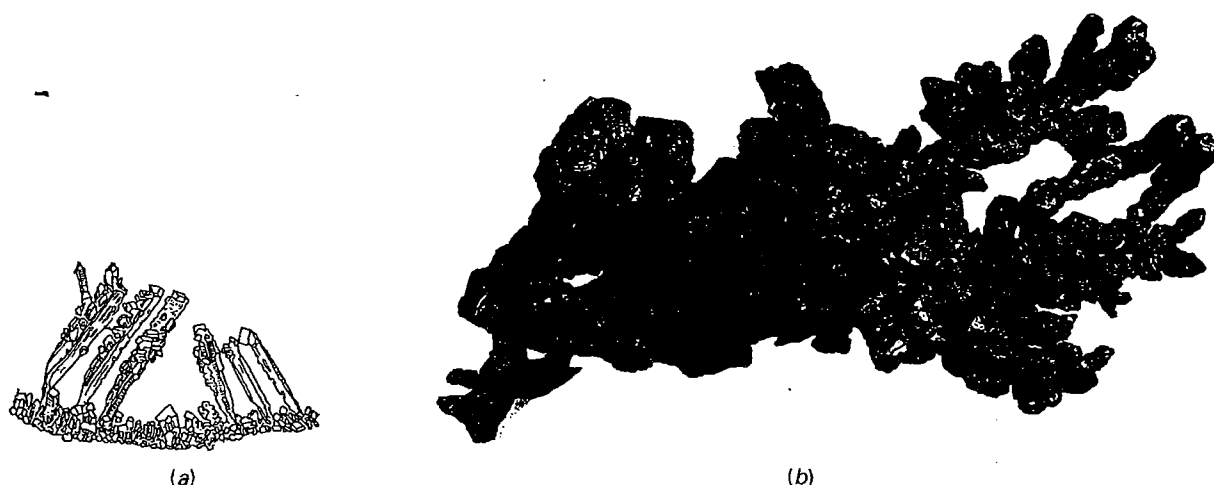



FIGURA 15.12 (a) Cobre dendrítico, Broken Hill, New South Wales, Austrália. (b) Cobre nativo, Keweenaw Peninsula, Michigan (Museu de Mineralogia de Harvard).

emergir a uma distância de 80 Km na ilha Royale. Algum cobre é encontrado em veios cortando estas rochas, mas ocorre principalmente também nos fluxos de lava que preenchem cavidades ou nos interstícios preenchidos dos conglomerados ou substituindo seixos. Minerais associados são prehnita, datolita, epídoto, calcita e zeolitas. Pequenas quantidades de prata nativa estão presentes. O cobre de Michigan foi por muito tempo usado pelos índios americanos, mas foi somente em 1840 que sua fonte foi localizada. A explotação começou pouco depois disso e durante os próximos 75 anos foi ativamente minerada ao longo da Península de Keweenaw. A maior parte do cobre do distrito era em grãos pequenos e irregulares, mas grandes massas notáveis foram encontradas; uma delas, encontrada em 1857, pesava 520 toneladas.

Ocorrências esporádicas de cobre, semelhantes às da região do Lago Superior, foram encontradas em áreas de arenito do leste dos Estados Unidos, notavelmente em Nova Jersey, e na direção glacial sobrejacente em uma área similar em Connecticut. Na Bolívia, em Corocoro, sudoeste de La Paz, há uma ocorrência notável de arenito. Também há exelentes espécimes de pseudomorfos de cobre nativo sobre aragonita de Corocoro. O cobre nativo, às vezes como grupos de cristais bem formados, ocorre em pequenas quantidades associadas com os minérios de cobre oxidado de Ajo, Bisbee e Ray, no Arizona, e do Chino Mine, Santa Rita, no Novo México.

Uso. Um minério secundário de cobre; sulfetos de cobre são hoje os principais minérios do metal. O maior uso do cobre é para fins elétricos, principalmente como fio. Também é usado amplamente em ligas, como o latão (cobre e zinco), bronze (cobre e estanho, com algum zinco) e prata-alemã (cobre, zinco e níquel). Estes, e muitos outros usos de menor importância, colocam o cobre atrás apenas do ferro como metal essencial para a civilização moderna.

PLATINA–Pt

Cristalografia. Isométrico; $4/m\bar{3}2/m$. Cristais cúbicos são raros e comumente malformados. Normalmente são encontrados em pequenos grãos e escamas. Em alguns lugares ocorre em massas irregulares e pepitas de maior tamanho.

$Fm3m$; a = 3,923 Å; Z = 4. *ds*: 2,27(9); 1,956(8); 1,384(8); 1,180(10).

Propriedades físicas. **D** $4–4\frac{1}{2}$ (excepcionalmente alta para um metal). **d** 21,45 quando pura, 14 a 19 quando nativa. Maleável e dúctil. *Cor* cinza-aço, com *brilho* metálico. Magnética quando rica em ferro.

Composição e estrutura. A platina normalmente forma liga com várias porcentagens de Fe e com quantidades menores de Ir, Os, Rh, Pd, também Cu, Au, Ni. A estrutura da platina está baseada no empacotamento cúbico mais compacto dos átomos (ver Fig. 15.1a).

Características diagnósticas. Determinada por sua densidade relativa elevada, maleabilidade e cor cinza do aço.

Ocorrência. A maior parte da platina ocorre como metal nativo em rochas ultrabásicas, especialmente dunitos, associada com olivina, cromita, piroxênio e magnetita. Foi minerada extensivamente em pláceres, que usualmente estão próximos de rochas ígneas que contêm platina.

A platina foi descoberta na Colômbia, América do Sul. Foi levada para a Europa em 1735, onde recebeu o nome de *platina*, da palavra *plata* (prata em espanhol), por causa de sua semelhança com a prata. Uma pequena quantidade de platina ainda é produzida na Colômbia, em pláceres de dois distritos próximos da Costa de Pacífico. Em 1822, a platina foi descoberta em pláceres do alto rio Tura, na vertente oriental dos Montes Urais, em uma grande região próxima a Nizhniy Tagil, Rússia. Desde aquele tempo até 1934, a maior parte do suprimento mundial de platina veio de pláceres daquela região situada ao redor da cidade de Nizhniy Tagil, Rússia. Em 1934, por causa da grande quantidade de platina recuperada a partir do minério de cobre-níquel de Sudbury, Ontário, Canadá, esta área se tornou a principal produtora. Em 1954, a República da África do Sul passou ao primeiro lugar. Parte da produção sul-africana é um subproduto da mineração do ouro no Rand, mas a fonte primária está no Merensky Reef, nas rochas ultrabásicas do complexo ígneo Bushveld.

O Merensky Reef é um horizonte desta rocha intrusiva, em camadas de 30,5 cm de espessura e se estendendo por muitos quilômetros com um conteúdo uniforme de platina de cerca de 14,2 g por tonelada de minério. As principais operações mineiras estão perto de Rustenburg, no Transvaal. Estima-se que hoje cerca de metade do consumo mundial dos metais do grupo da platina provém da Rússia. Nos Estados Unidos, são produzidas pequenas quantidades como um subproduto da mineração de cobre. No Canadá, a maioria da platina provém da *sperrylita*, $PtAs_2$, que ocorre no minério de cobre-níquel em Sudbury, Ontário.

Uso. Muitas das utilizações da platina provêm de seu alto ponto de fusão (1.755°C), resistência ao ataque químico e dureza superior. Mas seu uso principal é como catalisador para controlar emissões de gases de automóvel e nas indústrias química e do petróleo. Também é usada na odontologia, instrumentos cirúrgicos, joias e equipamentos elétricos.

Espécies semelhantes. *Irídio*; *iridosmina*, uma liga de irídio e de ósmio; e *paládio* são minerais raros do grupo da platina, associados com platina.

Ferro–Fe

Cristalografia. Isométrico; $4/m\bar{3}2/m$. Cristais são raros. Terrestre: em vesículas e grandes massas; meteorítico: (*camacita*): em placas e massas lamelares com um intercrescimento regular de níquel-ferro (*tenita*).

Ferro primário (α-Fe e camacita) corpo-centrado cúbico, $Im3m$, a = 2,86 Å; Z = 2. *ds*: 2,02(9); 1,168(10); 1,430(7); 1,012(7). Níquel-ferro (tenita), face-centrado cúbica, $Fm3m$, a = 3,56 Å; Z = 4. *ds*: 2,06(10); 1,073(4); 1,78(3); 1,27(2).

Propriedades físicas. (α-Fe). *Clivagem* pobre {001}. **D** 4½. **d** 7,3-7,9. *Fratura* serrilhada. Maleável. Opaco. *Brilho* metálico. *Cor* cinza-aço a preto. Fortemente magnético.

Composição e estrutura. α-Fe sempre contém algum Ni e quantidades frequentemente pequenas de Co, Cu, Mn, S e C. *Camacita* contém, aproximadamente, 5,5% em peso de Ni. *Tenita* é altamente variável no conteúdo de Ni e variação de aproximadamente 27 a 65% em peso de Ni. As estruturas de α-Fe e camacita estão baseadas no empacotamento cúbico de corpo-centrado dos átomos (ver Fig. 15.1c), considerando que a estrutura da tenita está baseada no empacotamento cúbico de face-centrada (ver Fig. 15.1a).

Características diagnósticas. O ferro pode ser reconhecido por seu magnetismo forte, sua maleabilidade e pelo revestimento de óxido, que normalmente cobre sua superfície.

Ocorrência. Ocorre escassamente como ferro terrestre, mas comumente nos meteoritos. O ferro no estado elementar (nativo) é altamente instável nas condições oxidantes nas rochas da crosta superior e na atmosfera da Terra. O ferro normalmente está presente como Fe^{+2} ou Fe^{+3} em óxidos como magnetita, Fe_3O_4, ou hematita, Fe_2O_3, ou como hidróxido, goethita, FeO·OH. O ferro terrestre é considerado um constituinte primário magmático ou um produto secundário formado pela redução de compostos de ferro a partir de material carbonáceo assimilado. A localidade mais importante é a Ilha de Disko, na Groenlândia, onde estão incluídos nos basaltos fragmentos que variam de pequenos grãos a massas de muitas toneladas. Foram achadas massas de níquel-ferro nas regiões de Josephine e Jackson, Oregon.

Meteoritos ferrosos são, em grande parte, compostos por um intercrescimento regular de *camacita* e *tenita*. A evidência deste intercrescimento, o padrão de Widmanstätten (Fig. 1.2), é visto em superfícies polidas e atacadas por ácido em tais meteoritos. Meteoritos ferrosos-rochosos consistem numa misturas de silicatos, camacita, tenita e troilita (FeS) (Fig. 5.6).

Não metais nativos

ENXOFRE–S

Cristalografia. Ortorrômbico; $2/m2/m2/m$. Hábito piramidal (Fig. 15.13a), frequentemente com duas bipirâmides, prisma {011} e base em combinação (Figs. 15.13b e 15.14). Comumente em massas irregulares, imperfeitamente cristalizadas. Também maciço, reniforme, estalactítico, terroso e como incrustações.

$Fddd$; a = 10,47; b = 12,87; c = 24,49 Å; Z = 128. *ds*: 7,76(4); 5,75(5); 3,90(10); 3,48(4); 3,24(6).

Propriedades físicas. *Fratura* concoidal a irregular. Frágil. **D** $1\frac{1}{2}$ – $2\frac{1}{2}$. **d** 2,05 - 2,09. *Brilho* resinoso. *Cor* amarelo-enxofre, com impurezas variando como matizes amarelo-esverdeado, acinzentado e avermelhado. Transparente a translúcido (ver Estampa I, nº 4). *Ópticas*: (+); α = 1,957; β = 2,037; γ = 2,245; 2V = 69°.

O enxofre é mau condutor de calor. Quando um cristal é segurado na mão perto da orelha, são ouvidos estalos. Isto se deve à expansão das camadas da superfície por causa do calor da mão, enquanto no interior, por causa da lenta condutividade de calor, não é afetado. Portanto, os cristais de enxofre devem ser manipulados com cuidado.

Composição e estrutura. O enxofre nativo pode conter pequenas quantidades de selênio em substituição ao S. A estrutura do polimorfo ortorrômbico é mostrada na Fig. 15.3. Esta estrutura consiste em grupos de S_8 ligados covalentemente na forma de anéis ondulados. Estes anéis de S_8, discretos e compactos, estão ligados relativamente uns aos outros por meio de ligação de van der Waals. A cela unitária do enxofre contém 128 átomos de enxofre distribuídos entre 16 anéis de S_8. O enxofre funde-se a 119°C em um líquido, no qual os anéis de S_8, ligados covalentemente, guardam a identidade deles até 160°C. Os polimorfos monoclínicos (α e β enxofre) são muito raros na natureza.

Características diagnósticas. O enxofre pode ser identificado por sua cor amarela e a facilidade com que se

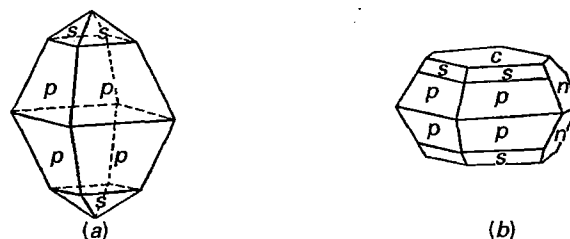



FIGURA 15.13 Cristais de enxofre.

FIGURA 15.14 Cristais de enxofre sobre uma superfície de aragonita branca, Cinciana, Sicília, Itália (Museu de Mineralogia de Harvard).

queima; inflama-se em uma chama de vela. A ausência de uma boa clivagem distingue-o do ouro-pigmento.

Ocorrência. O enxofre ocorre, frequentemente, nas bordas de crateras de vulcões ativos ou extintos, onde foi depositado pelos gases emanados das fumarolas. Estas podem fornecer enxofre como um produto de sublimação direta ou pela oxidação incompleta do gás sulfídrico. Também é formado a partir de sulfatos, pela ação de bactérias formadoras de enxofre. Pode ser encontrado enxofre em veios associados aos sulfetos metálicos e formados pela oxidação dos sulfetos. É encontrado, comumente, em rochas sedimentares terciárias associadas com anidrita, gipsita e calcário; em rochas argilosas; ou em depósitos betuminosos. Os grandes depósitos perto de Girgenti, Sicília, são mundialmente famosos pelos belos cristais associados com celestina, gipsita, calcita e aragonita. Também é encontrado enxofre associado a vulcões do México, Havaí, Japão, Argentina e em Ollague, Chile, onde é extraído em uma altitude de 5.800 m.

Nos Estados Unidos, os depósitos mais produtivos estão no Texas e na Louisiana, onde o enxofre está associado com anidrita, gipsita e calcita, nas rochas que cobrem os domos de sal. Há 10 a 12 produtores locais, mas os maiores são os de Boling Dome, no Texas, e em Grand Ecaille, Plaquemines Parish, na Louisiana. O enxofre também é explotado em domos de sal no México e nas águas do alto mar do Golfo do México. É obtido destes depósitos pelo método Frasch. A água superaquecida é bombeada para baixo até o horizonte do enxofre, onde este se funde, então o ar comprimido força a saída deste material para a superfície.

Cerca da metade do enxofre mundial é produzido como elemento nativo; o restante é recuperado como um subproduto da fusão de minérios de sulfetos, de gás natural ácido e de pirita

Uso. O enxofre é usado principalmente para a fabricação de compostos de enxofre, como ácido sulfúrico (H_2SO_4) e sulfeto de hidrogênio (H_2S). Grandes quantidades de enxofre elementar são usadas em inseticidas, fertilizantes sintéticos e na vulcanização de borracha. Compostos de enxofre são usados na fabricação de sabões, tecidos, couro, papel, tintas, corantes e no refinamento do petróleo.

DIAMANTE-C

Cristalografia. Isométrico; $4/m\bar{3}2/m$. Os cristais são normalmente octaédricos, mas podem ser cúbicos ou dodecaédricos. São observadas faces encurvadas especialmente nos octaedros (ver Fig. 15.15) e, frequentemente, nos hexaoctaedros (Figs. 15.16a e b; ver Estampa I, nº 5 e também Estampa IX, nº 1, no Capítulo 20). Os cristais podem ser achatados em {111}. Maclas em {111} (lei do espinélio) são comuns,

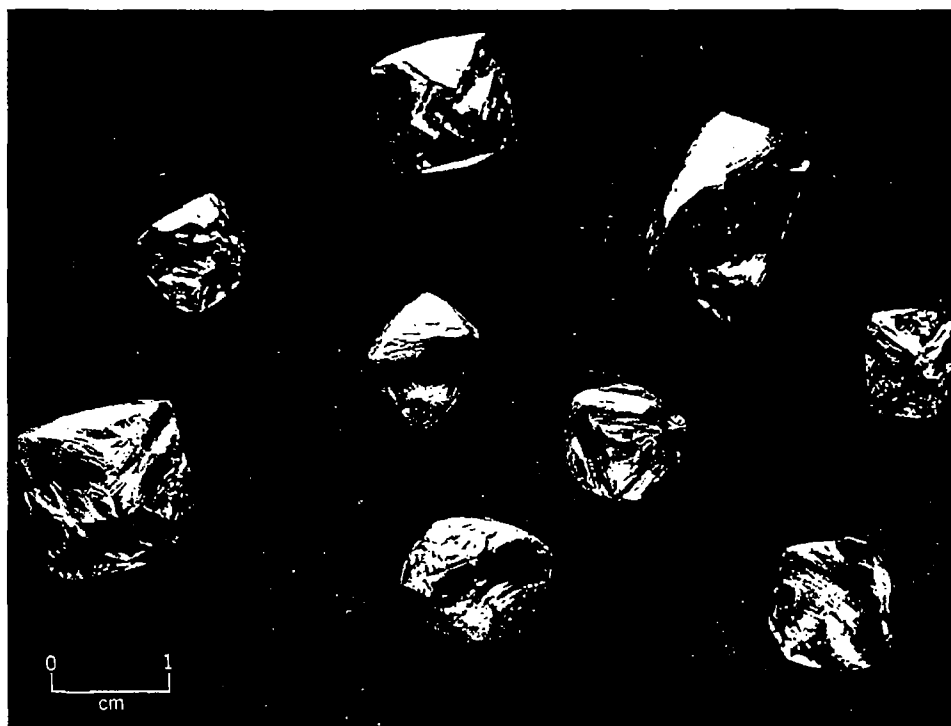



FIGURA 15.15 Cristais de diamante exibindo hábito octaédrico pronunciado. (Cortesia do Diamond Information Center, Nova York.)

(a)

(b)

(c)

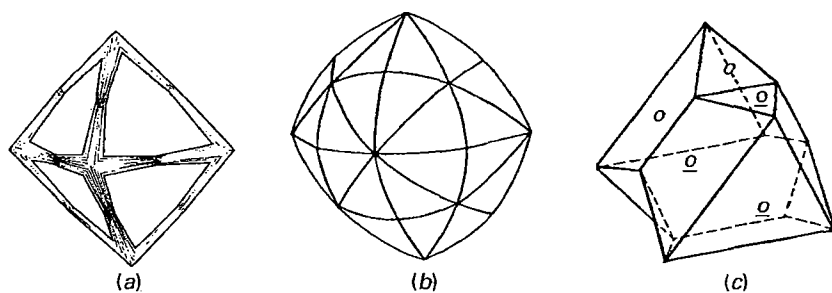



FIGURA 15.16 Cristais de diamante.

normalmente achatadas paralelamente ao plano da macla (Fig. 15.16c). *Bort*, uma variedade de diamante, exibe formas arredondadas e exteriores ásperos resultantes de um agregado radial ou criptocristalino. O termo também é aplicado para diamantes mal coloridos ou imperfeitos sem valor como gema.

*Fd*3*m*; *a* = 3,567 Å; *Z* = 8. *ds*: 2,06(10); 1,26(8); 1,072(7); 0,813(6); 0,721(9).

Propriedades físicas. *Clivagem* perfeita {111}. **D** 10 (o mais duro mineral conhecido). **d** 3,52. *Brilho* adamantino; cristais, no estado bruto, têm uma aparência gordurosa característica. O índice de refração muito alto, 2,42, e a dispersão forte são responsáveis pela brilhância e "fogo" do diamante lapidado. A *cor* é normalmente amarela pálida ou incolor; também matizes cor-de-rosa pálido para vermelho, laranja, verde, azul e castanho. Matizes mais forte são raros. O *carbonado* ou *carvão* é um *bort* preto ou preto-acinzentado. Não possui clivagem, é opaco e menos frágil do que os cristais.

Composição e estrutura. A composição é carbono puro. A estrutura do diamante é ilustrada nas Figs. 15.4a e A4.3. (Muitos aspectos da estrutura do diamante estão ilustrados com animações no CD-ROM, módulo III, sob o título "Three-dimensional Order; Space Group Elements in Structures".) A Figura 15.4a mostra que cada carbono é rodeado por quatro átomos de carbono vizinhos em coordenação tetraédrica. Este é o resultado da ligação covalente, na qual quatro elétrons de valência em cada carbono preenchem os orbitais que unem os quatro átomos de carbono vizinhos por compartilhamento de elétron. Todos os átomos de carbono estão unidos deste modo com quatro outros, formando uma rede contínua. Consulte o Apêndice 4 Fig. A4.3c para ver o arranjo dos átomos do carbono de face centrada em uma cela unitária cúbica. A Figura A4.3d mostra a localização de alguns dos elementos de simetria na cela unitária do diamante. A Figura A4.3e ilustra as muitas complexidades do grupo espacial do diamante, *F*41/*d*32/*m* (que é abreviado por *Fd*3*m*).

O diamante, devido à sua elevada densidade relativa e empacotamento bastante compacto, como é esperado, é o polimorfo de alta pressão (ver Quadro 15.2). Em baixas pressões ou temperaturas, é instável em relação à grafita e pode ser convertido em grafita em temperaturas moderadas. A razão para que o diamante e a grafita possam coexistir em temperaturas e pressões ambientes é porque a reação polimórfica reconstrutiva entre os dois minerais é muito lenta. Para permitir a mudança da grafita em diamante, temperatura extremamente alta, ou seja, alta energia de ativação, é necessária para causar a quebra dos átomos de carbono na estrutura da grafita por agitação térmica e torná-los disponíveis para construir a estrutura do diamante. Tais temperaturas também aumentam a pressão requerida para provocar a reação polimórfica (ver Quadro 15.2).

Características diagnósticas. O diamante é distinguido de outros minerais por sua dureza elevada, brilho adamantino e clivagem.

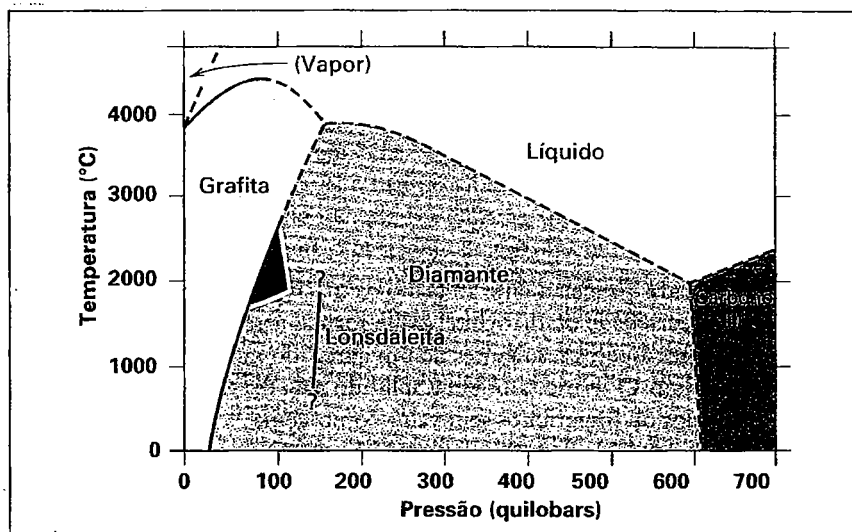
Ocorrência. Foram descobertos diamantes em todos os continentes, mas só em algumas localidades em quantidades notáveis. Comumente, o diamante é encontrado em depósitos aluviais onde se acumula por causa de sua natureza química inerte, sua grande dureza e sua densidade relativa bastante elevada. Foram encontrados diamantes *in situ* em vários países na África, América do Norte, China, Venezuela, Austrália, Índia e Sibéria. A rocha na qual eles ocorrem é chamada de *kimberlito*, em homenagem à localidade de Kimberley, África do Sul. Kimberlitos são um grupo de rochas ultrabásicas e potássicas, rica em voláteis (principalmente CO_2), com uma gama de composições de megacristais em uma matriz de grãos finos (um megacristal é um cristal visível macroscopicamente que se salienta da matriz, mas é incerto se se formou no mesmo magma do kimberlito). A assembleia de megacristais pode consistir em ilmenita, piropo (granada), olivina, clinopiroxênio, flogopita, enstatita e cromita. A mineralogia da matriz é complexa e inclui olivina, flogopita, perovskita, espinélio e diopsídio. Embora estes corpos intrusivos variem em tamanho e forma, muitos são aproximadamente circulares com forma de tubos circulares e são referidos como "*kimberlito*" ou "*condutos diamantíferos*". Nas minas mais profundas (p. ex., em Kimberley, África do Sul), o diâmetro dos condutos decresce com a profundidade e a mineração foi parada a uma profundidade de 1.060 m, embora os condutos continuem. Na superfície, o kimberlito é intemperizado em uma rocha amarela macia ("yellow ground") e, à medida que aumenta a profundidade, o solo fica azul mais escuro ("blue ground"). A razão de cristais diamantes para rocha estéril varia de um conduto para outro. Na mina de Kimberley era de 1:8.000.000, mas em outras podem chegar a 1:30.000.000.

Os primeiros diamantes foram encontrados na Índia, que se manteve praticamente como a única fonte, até que foram descobertos no Brasil, em 1725. Os primeiros diamantes vieram de cascalhos de córregos das regiões sul e central da Índia, e estima-se que foram produzidos 12 milhões de quilates nesta área (um quilate pesa 0,2 g*). Hoje, a produção indiana é de apenas algumas centenas de quilates por ano.

* N. de R.T.: Mais precisamente, 0,199 g.

QUADRO 15.2 Síntese do diamante

A síntese do diamante é baseada nos campos de estabilidade dos vários polimorfos de carbono, como mostrado no diagrama de fase de pressão-temperatura para o carbono (baseado em dados experimentais de várias fontes). Há três problemas principais associados à síntese do diamante. Primeiro, para alcançar a estrutura densa, fortemente unida do diamante (é o material mais duro conhecido pelo homem), deve ser alcançada uma pressão extremamente alta no laboratório. Segundo, mesmo quando essa alta pressão é atingida, uma temperatura muito elevada é necessária para permitir que os átomos de carbono se difundam para a transformação de outras formas de carbono em diamante (a região *P-T* usada para o crescimento do diamante está marcada no diagrama com uma linha branca). Terceiro, a maioria dos diamantes sintéticos são produzidos em pequenos grãos e o crescimento de grandes cristais individuais, de boa qualidade para gemas apresenta problemas adicionais.

Os primeiros diamantes sintéticos foram feitos em 1953 pelo Dr. Erik Lundblad, nos laboratórios de pesquisa de ASEA, na Suécia. Eles resultaram das condições experimentais de cerca de 2.700°C e cerca de 76 quilobars, utilizando um aparelho que exercia simultaneamente pressões muito elevadas e temperaturas extremamente altas. A técnica de ASEA não foi patenteada naquele momento, porque o mecanismo de síntese não era completamente compreendido. Em 1955, a General Electric começou a fabricação de pequenos diamantes sintéticos. A produção mundial de diamantes sintéticos está agora na ordem de 559 milhões de quilates (um quilate = 200 miligramas*; uma unidade de peso em gemas, ou cerca de três vezes e meia a produção de diamante minerado na Terra. O material sintético, que é idêntico aos diamantes naturais, oferece a perspectiva de um fornecimento seguro e ilimitado de diamantes. Nos últimos anos, técnicas experimentais produziram diamantes de até 11,1 quilates de boa qualidade; porém, o processo de síntese ainda é muito caro para ser competitivo com os grandes diamantes de alta qualidade de origem natural, mas gemas que estão entre 1 e 2 quilates estão sendo vendidas por 10% a 30% menos, quando comparadas a diamantes naturais.

O sucesso da síntese do diamante encorajou experimentação com nitreto de boro, BN, cuja estrutura é semelhante à da grafita. Em pressões e temperaturas muito altas (na ordem de 85 quilobars e 2.400°C) ele se transforma, semelhante à transição da grafita-diamante em nitretro de boro cúbico (com o nome comercial *Borazon*). Este é extremamente forte e duro, perdendo apenas para o diamante. É fabricado em quantidades consideráveis e é usado principalmente como um abrasivo. Esta síntese ilustra os primeiros conceitos cristaloquímicos aplicados e testados em minerais.

Depois da síntese inicial do diamante, cientistas da General Electric continuaram a experimentação. Em 1967, eles produziram um polimorfo hexagonal transparente de carbono, com densidade relativa e índice de refração próximos aos do diamante. Quase simultaneamente, um diamante hexagonal foi encontrado em material meteorítico no Cañon Diablo, Arizona, cratera de meteorito. O nome da *lonsdaleita* é dado ao polimorfo de ocorrência natural do diamante hexagonal. A lonsdaleita também é encontrada intercrescida com diamante policristalino, *carbonado* em *yakutiita*, nome referente à sua ocorrência em depósitos aluviais do norte de Yakutia, Sibéria. É provável que a yakutiita seja o resultado de um impacto de meteorito.

Muitas pesquisas recentes envolvem a síntese do diamante de qualidade gemológica a partir da deposição química em fase de vapor (CVD = *chemical vapor deposition*). O carbono é transformado em plasma e é precipitado como diamantes microscópicos sobre substratos, tais como vidro e silício. Estes filmes finos fornecem revestimentos protetores (p. ex., para janelas em aeronaves militares) e são usados em semicondutores. Como o diamante é estável a altas temperaturas, a pesquisa hoje centra-se em *chips* de computador de diamante.

* N. de R. T.: Mais precisamente, 0,199 g.

Seguindo a descoberta deles em cascalhos de córregos no estado de Minas Gerais, Brasil, também foram encontrados diamantes nos estados da Bahia, Goiás e Mato Grosso. A produção do Brasil hoje é, principalmente, em cascalhos de córregos. Depósitos de extensos planaltos de cascalhos contendo diamante e argilas também são trabalhados. O carbonado preto só vem da Bahia, Brasil.

Em 1866, foram descobertos diamantes nos cascalhos no Rio Vaal, África do Sul, e em 1871 na "terra amarela" de vários condutos localizados perto da atual cidade de Kimberley. Embora alguns diamantes ainda sejam recuperados nos cascalhos, a principal produção sul-africana se dá nos condutos kimberlíticos. Os depósitos foram trabalhados, originalmente, a céu aberto, mas como a lavra foi se aprofundando, foram adotados métodos subterrâneos. A maior e mais produtiva mina de diamante do mundo é a Premier, 39 Km a leste de Pretória, África do Sul. Desde que a mineração lá começou, em 1903, quase 30 milhões de quilates, ou seis toneladas de diamantes, foram produzidos. Foi na mina Premier, em 1905, que o maior diamante do mundo, o Cullinan, pesando 3.106 quilates, foi encontrado. A prospecção de diamantes na África do Sul localizou mais de 700 condutos de kimberlito, diques e soleiras, muito deles estéreis. Mais recentemente em 1966, a Mina Finsch, 130 Km a oeste de Kimberley, entrou em produção. Ainda mais recentemente foram encontrados diamantes em kimberlito em Botsuana e no norte da África do Sul, perto da fronteira com o Zimbábue. O conduto mais produtivo de todos foi encontrado, aproximadamente, em 1979, na Austrália Ocidental e é atualmente conhecido como a Mina de Argyle. Este conduto consiste em um *lamproito*. O nome lamproito designa uma rocha ígnea com alto teor em potássio e pobre em alumínio, com a seguinte gama de minerais: flogopita, tremolita sódica rica em K (também conhecida como richterita), leucita, sanidina, diopsídio e uma variedade de óxidos e silicatos raros, ricos em K, Ba, Ti e Zr.

Na Província do Cabo, África do Sul, na costa do deserto ao sul da foz do Rio Orange, foram descobertos, em 1927, depósitos de terraço que contêm gemas de alta qualidade; anteriormente, em 1908, foram encontrados diamantes perto de Luderitz, na costa de Namíbia. Em outro lugar da África, diamantes, principalmente aluviais, foram encontrados em uma dezena de diferentes países. Os produtores principais são: República Democrática do Congo, Botsuana, Angola, Gana, Serra Leoa, República Centro-Africana e Tanzânia. Botsuana e Congo são, de longe, os maiores produtores africanos. A Rússia também é uma grande produtora de diamantes de condutos e pláceres. Importantes ocorrências de kimberlito na Rússia são: kimberlitos de Mir, Mirny, e de Udachnaya, Udachnaya, ambos em Yakutia; e kimberlito de Pomorskaya, Arkhangelsk, Península de Onega, Mar Branco. Depósitos aluviais importantes com diamantes em rios e pláceres associados são encontrados nos Urais e em Yakutia.

Os principais produtores de diamante do mundo, listados em 2004, com sua produção natural de diamante brutos registrada em milhões de quilates, são:

Rússia	35,6
Botsuana	31,1
Congo (Kinshasa)	28,0
Austrália	20,8
África do Sul	14,5
Canadá	12,3

(Dados do *U.S. Geological Survey Minerals Yearbook – 2004*, Diamond Industrial, Table 5. Relatório de D. W. Olson.)

Para uma discussão sobre a síntese do diamante, ver Quadro 15.2.

Após 30 anos de busca pela fonte dos diamantes encontrados mais a sul dos depósitos glaciais norte-americanos, em 1991, foram descobertos diamantes em Nortwest Territories (Barrens), Canadá. A Mina de Ekati abriu em 1998, e mais duas minas já estão em produção de diamantes de alta qualidade, o que representa um valor indústrial maior que US$2,0 bilhões.

Foram encontrados, com limitação, diamantes em várias partes dos Estados Unidos. Foram descobertas pequenas gemas, ocasionalmente, nas areias de córregos ao longo da vertente oriental das Montanhas Apalaches, do sul da Virgínia à Geórgia. Também foram relatados diamantes nas areias auríferas no norte da Califórnia e no sul de Oregon, e ocorrências esporádicas foram observadas na deriva glacial em Wisconsin, Michigan, e Ohio. Em 1906, foram encontrados diamantes em um conduto de lamproito perto de Murfreesboro, Pike County, Arkansas. Esta localidade lembra aos condutos de diamantes da África do Sul, e produziu aproximadamente 40.000 gemas, mas neste momento é improdutiva. Em 1951, as antigas minas trabalhadas foram abertas aos turistas, que, por uma taxa, podiam procurar diamantes. Esta área é agora um parque estatal.

Uso. *Na indústria*, são usados fragmentos de cristais de diamante para cortar vidro. O pó fino é empregado para desbastar e polir diamantes e outras gemas. Discos são impregnados com pó de diamante para cortar rochas e outros materiais duros. Brocas de aço são cravejadas com diamantes, especialmente com a variedade criptocristalina, *carbonado*, para trabalhos de perfuração exploratória em mineração. O diamante também é usado em trefilagem e em ferramentas para a correta afiação de disco.

O diamante também é uma das *gemas* mais apreciadas. Seu valor depende de sua dureza, sua luminância, o que resulta do seu alto índice de refração, e seu "fogo", sendo o resultado de sua forte dispersão. Em geral, os mais valiosos são aquelas gemas sem defeito que são incolores ou possuem uma cor "branca azulada". Uma cor amarelo-palha esmaecida, comum no diamante, diminui seu valor. Diamantes coloridos com matizes intensos de amarelo, vermelho, verde ou azul, conhecido como gemas de *fantasia*, são muito apreciados e alcançam preços muito altos. Os diamantes podem ser coloridos com matizes intensos de verde por meio de irradiação com partículas nucleares de alta energia, nêutrons, deutérios e partículas alfa, e de azul, expondo-os a elétrons de alta velocidade. Uma gema colorida de verde por meio de irradiação pode ser transformada em um amarelo intenso a partir do tratamento apropriado de calor. Estas gemas

artificialmente coloridas são difíceis de distinguir das de cor natural. Ver Capítulo 20 para discussão adicional e ilustrações de diamantes gemológicos.

Nome. O nome do diamante é uma corruptela da palavra grega *adamas*, que significa *invencível*.* O termo *adamantino*, que descreve o brilho muito forte de minerais com um alto índice de refração como o do diamante e cerussita, é derivado de *adamas*.

Espécies semelhantes. Para uma discussão sobre os materiais gemológicos comercializados como imitações do diamante, ver Capítulo 20 e, especificamente, a Tabela 20.2.

GRAFITA–C

IV

Cristalografia. Hexagonal; $6/m2/m2m$. Em cristais tabulares de contorno hexagonal, com plano basal bem desenvolvido. São muito raras faces distintas de outras formas. As marcas triangulares na base são o resultado de um deslizamento ao longo de uma pirâmide $\{hh\bar{2}hl\}$. Normalmente em massas laminadas ou micáceas, mas podem ser radiadas ou granulares. Uma fotografia com os dois polimorfos de carbono, diamante e grafita, é mostrada na Fig. 15.17.

$P6_3/mmc$; $a = 2{,}46$; $c = 6{,}74$ Å; $Z = 4$. *ds*: 3,36(10); 2,03(5); 1,675(8); 1,232(3); 1,158(5).

Propriedades físicas. *Clivagem* perfeita {0001}. **D** 1 - 2 (marca facilmente o papel e suja os dedos). **d** 2,23. *Brilho* metálico, às vezes terroso. *Cor* e *traço*, pretos. Tato gorduroso. Placa flexível, mas não elástica (ver Estampa I, nº 6).

Composição e estrutura. Carbono. Alguma grafita é impura, contaminada com óxido de ferro, argila, ou outros minerais. A estrutura está ilustrada na Fig. 15.4b.

Características diagnósticas. A grafita é reconhecida por sua cor, dureza, natureza laminada e tato gorduroso. Distinguida da molibdenita por sua cor preta (a molibdenita tem uma tonalidade azulada) e traço preto na porcelana.

FIGURA 15.17 Os dois polimorfos de carbono: grafita fibrosa de Buckingham, Quebec, Canadá, e um diamante octaédrico da África do Sul (Museu de Mineralogia de Harvard).

Ocorrência. A grafita ocorre comumente em rochas metamórficas, como calcários recristalizados**, xistos e gnaisses. Pode ser encontrada em grandes placas cristalinas nas rochas ou disseminada em pequenas escamas, em quantidade suficiente para formar uma proporção considerável da rocha. Nestes casos, ela foi derivada, provavelmente, de um material carbonoso de origem orgânica que foi transformada em grafita durante o metamorfismo. Camadas de carvão metamorfizadas podem ser convertidas parcialmente em grafita, como nos carvão grafitoso de Rhode Island e nos campos de carvão de Sonora, México. A grafita também ocorre em veios hidrotermais associada com quartzo, biotita, ortoclásio, turmalina, apatita, pirita e titanita, nos depósitos de Ticonderoga, Nova York. A grafita pode ter sido formada nestes veios a partir de hidrocarbonetos introduzidos durante o metamorfismo da região, e derivados de rochas circunvizinhas contendo carbono. A grafita ocorre ocasionalmente como um constituinte original das rochas ígneas, como nos basaltos de Ovifak, Groenlândia, em um nefelina sienito, na Índia, e em um pegmatito grafitoso no estado norte-americano do Maine. Também é encontrada em alguns meteoritos de ferro como nódulos.

Os principais países que produzem grafita natural são: China, Rússia, Coreias do Norte e do Sul, Índia e México.

Síntese. A grafita é fabricada em larga escala em fornos elétricos que usam carvão de antracito ou coque de petróleo como matérias-primas. O uso da grafita sintética nos Estados Unidos é consideravelmente maior que a da natural.

Uso. Usada na fabricação de cadinhos refratários para o aço, indústrias do latão e do bronze. Estampas de grafita para cadinhos provêm principalmente do Sri Lanka e Madagascar. Misturada no óleo, a grafita é usada como um lubrificante, e misturada com argila fina, forma a "mina" de lápis. É usada na fabricação de tinta protetora para estrutura de aço, no revestimento de moldes de fundição, em baterias, eletrodos, escova de dínamo e em galvanoplastia.

Nome. Derivada da palavra grega (*graphein*, escrever), em alusão ao seu uso nos lápis.

Sulfetos, sulfoarsenetos e arsenetos

Acantita–Ag_2S

Cristalografia. Monoclínico, $2/m$ abaixo de 173°C; isométrico, $4/m\bar{3}2/m$ acima de 173°C. Cristais, pseudomorfos maclados formados após alta temperatura, exibem comumente cubo, octaedro e dodecaedro e, frequentemente, são organizados em grupos ramificandos ou reticulados. Mais comumente maciça ou como um revestimento. Historicamente, a acantita era chamada de argentita.

$P2_1/n$; $a = 4{,}23$; $b = 6{,}93$; $c = 7{,}86$ Å, $\beta = 99°35'$; $Z = 4$. *ds*: 2,60(10); 2,45(8); 2,38(5); 2,22(3); 2,09(4).

Propriedades físicas. **D** $2 - 2\frac{1}{2}$. **d** 7,3. Muito séctil; pode ser cortada com uma faca, como o chumbo. *Brilho* metálico. *Cor* preta. *Traço* preto, brilhante. Opaca. Brilhante em superfície fresca, mas quando exposta ao ar se torna preta fosca.

* N. de R.T.: Por sua inigualável dureza.

** N. de R.T.: Ou seja, mármores.

Composição e estrutura. Ag 87,1%; S 12,9%. Ag_2S tem grupo espacial $P2_1/n$ abaixo de 173°C e grupo espacial *Im3m* acima de 173°C. No resfriamento de Ag_2S, a partir de temperaturas acima de 173°C, formam-se maclas, originando cristais aparentemente cúbicos de acantita maclada conhecida pelos mineralogistas como *argentita*. Contudo, parece que a acantita é a única forma estável de Ag_2S à temperatura ambiente.

Características diagnósticas. A acantita pode ser distinguida por sua cor, sectibilidade e densidade relativa elevada.

Ocorrência. A acantita é um importante mineral de prata primário, encontrada em veios associadas com prata nativa, prata vermelha, polibasita, stephanita, galena e esfalerita. Também pode ser de origem secundária. É encontrada em inclusões microscópicas em galena rica em prata. A acantita é um minério importante nas minas de pratas de Guanajuato e em outros lugares no México. As antigas localidades europeias importantes são: Freiberg, Saxônia, Alemanha; Jáchymov (Joachimsthal), Baňská Štiavnica (Schemnitz) e Kremnitz, República Tcheca, e Kongsberg, Noruega. Nos Estados Unidos foi um importante mineral-minério em Nevada, notavelmente no Comstock Lode e em Tonopah. Também é encontrada nos distritos de prata do Colorado e, em Montana, em Butte associada com minérios de cobre.

Uso. Um importante minério de prata.

Nome. O nome *acantita* vem da palavra grega *akhanta* que significa *espinho*, em alusão à forma dos cristais. O nome *argentita* vem do latim *argentum*, significando prata.

CALCOCITA-Cu_2S

IV

Cristalografia. Monoclínico, pseudo-ortorrômbico; $2/m$ ou m (abaixo de 105°C); hexagonal, acima 105°C. Cristais são raros, normalmente pequenos e tabulares com contorno hexagonal; estriado paralelamente ao eixo *a* (Fig. 15.18). Comumente de granulação fina e maciça.

$P2_1/c$ ou Pc; $a = 11{,}82$; $b = 27{,}05$; $c = 13{,}43$ Å; $\beta = 90°$; $Z = 96$. *ds*: 3,39(3); 2,40(7); 1,969(8); 1,870(10); 1,695(4).

Propriedades físicas. *Clivagem* pobre {110}. *Fratura* concoidal. **D** $2\frac{1}{2} - 3$. **d** 5,5 – 5,8. *Brilho* metálico. Imperfeitamente séctil. *Cor* cinza do chumbo brilhante, exposta ao ar embaça-se em preto fosco. *Traço* preto-cinzentado. Algumas calcocitas são moles e fuliginosas.

Composição e estrutura. Cu 79,8%; S 20,2%. Pode conter pequenas quantidades de Ag e Fe. Abaixo de 105°C, a estrutura está baseada no empacotamento hexagonal mais compacto dos átomos de enxofre, com um grupo espacial monoclínico. Acima de 105°C, a calcocita se inverte, com grupo espacial $P6_3/mmc$.

FIGURA 15.18 Cristais de calcocita.

Características diagnósticas. A calcocita é distinguida por sua cor cinza do chumbo e sectilidade.

Ocorrência. A calcocita é um dos mais importantes minerais minérios de cobre. Cristais bem formados são raros, mas foram encontrados na Cornualha, Inglaterra, e Bristol, Connecticut. Pode ocorrer como um mineral primário em veios com bornita, calcopirita, enargita e pirita. Mas sua ocorrência principal é como um mineral supergênico nas zonas enriquecidas dos depósitos de sulfetos. Sob condições superficiais, os sulfetos de cobre primários são oxidados; os sulfatos solúveis formam movimento descendente reagindo com os minerais primários para formar calcocita e, assim, enriquece o minério em cobre. O lençol freático é o limite inferior da zona de oxidação e, neste local, pode-se formar uma "crosta de calcocita" (ver Quadro 15.3). Muitas minas famosas de cobre devem sua grandeza a este processo de enriquecimento secundário, como: Rio Tinto, Espanha; Ely, Nevada; Morenci, Miami e Bisbee, Arizona; e Butte, Montana.

Grande parte do cobre mundial é produzido, hoje, a partir do que é chamado depósitos de cobre porfiríticos. Nestes depósitos, minerais de cobre primários, normalmente porfiríticos, disseminados na rocha foram alterados, pelo menos em parte, para calcocita e, assim, enriquecidos para formar um corpo econômico de minério. A quantidade de cobre em tais depósitos é pequena, raramente maior que 1% ou 2% e pode ser de apenas 0,40%.

Uso. Um minério de cobre importante.

Nome. Da palavra grega *khalkos*, que significa *cobre*.

Espécies semelhantes. *Digenita*, Cu_9S_5, variando do azul ao preto, associada com calcocita. *Djurleita*, $Cu_{31}S_{16}$, um mineral preto a cinza-escuro, ocorre em grandes depósitos pórfiros de cobre em Western Cordillera, EUA.

BORNITA-Cu_5FeS_4

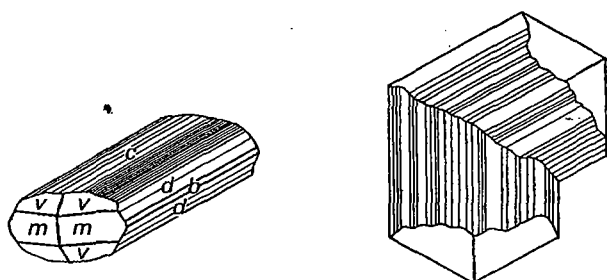
IV

Cristalografia. Tetragonal. $\bar{4}2m$, abaixo de 228°C; $4/m\ \bar{3}2/m$, Isométrico, acima 228°C. A forma mais comum é a tetragonal. Raramente em grosseiros cristais pseudocúbicos e, menos comumente, cristais dodecaédricos e octaédricos. Normalmente maciço.

$P\bar{4}2_1c$; $a = 10{,}94$; $c = 21{,}88$ Å; $Z = 16$. *ds*: 3,31(4); 3,18(6); 2,74(5); 2,50(4); 1,94(10).

$Fm3m$; $a = 5{,}50$ Å; $Z = 1$. *ds*: 3,17(5); 2,75(5); 1,94(10); 1,66(1).

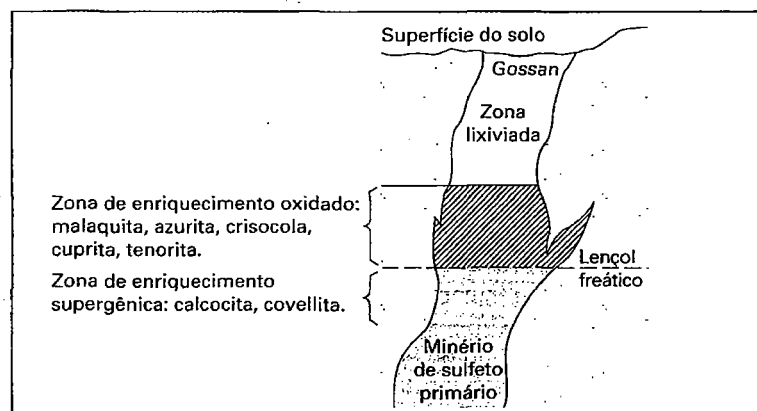
Propriedades físicas. **D** 3. **d** 5,06-5,08. *Brilho* metálico. *Cor* bronze acastanhada em fratura fresca, mas embaça-se rapidamente adquirindo matizes púrpuros e azulados (chamado de *minério pavão*; ver Estampa I, nº 7), e, finalmente, para quase preto em exposição atmosférica. *Traço* preto-acinzentado.

Composição e estrutura. Cu 63,3%; Fe 11,2%; S 25,5% para Cu_5FeS_4 estequiométrica. Exibe extensa solução sólida dentro do sistema Cu-Fe-S. Sua composição estequiométrica, em termos de Cu-Fe-S, é mostrada no diagrama do Quadro 15.4, com as composições de outros sulfetos comuns neste sistema. A estrutura do polimorfo de alta *T* da bornita

QUADRO 15.3 Veios e mineralização em veio

Embora minério e depósitos minerais possam ser de origem ígnea, metamórfica ou sedimentar, um grande número de depósitos minerais existe como corpos tabulares ou lenticulares, conhecidos como veios. Eles representam fraturas ou fluidos percolados preenchidos por minerais.

A mineralização em veio, geralmente, é o resultado do que é conhecido como deposição a partir de *soluções hidrotermais*. Este termo refere-se a fluidos magmáticos aquecidos ou quentes, ricos em água, bem como soluções aquosas aquecidas que não têm nenhuma afiliação magmática evidenciada. Um exemplo de mineralização de veio de temperatura relativamente alta, adjacente a intrusões graníticas, ocorre na Cornualha, Inglaterra. A assembleia mineral, em tais veios, consiste em quartzo-mica-turmalina-volframita-estanita-cassiterita-molibdenita. Em muitas regiões de mineração, porém, não há nenhuma relação aparente entre veio de minério e possível atividade ígnea.

Associado com os minerais economicamente úteis (*minerais-minério*) estão minerais sem nenhum valor comercial (*ganga*). O estudo cuidadoso da assembleia envolvendo mineralizações de minério e de ganga, juntamente com o estudo de inclusões muito pequenas de fluido hidrotermal remanescente (inclusões fluidas) em grãos minerais, permite a divisão da origem dos depósitos de minério hidrotermal em termos da temperatura em: baixa (50°-150°C), intermediária (150°-400°C) e alta (400°-600°C).

Os minerais-minérios *primários* ou hipogênicos podem se alterar próximo à superfície para minerais secundários ou *supergênicos*. Os sulfetos primários, como pirita, calcopirita, galena e esfalerita, estão particularmente sujeitos a tal alteração. Sob a influência de baixa temperatura e águas meteóricas oxigenadas, a esfalerita (ZnS) altera-se para hemimorfita, $Zn_4(Si_2O_7)(OH)_2 \cdot H_2O$, e smithsonita, $ZnCO_3$; galena, PbS para anglesita, $PbSO_4$, e cerussita, $PbCO_3$; sulfetos de cobre, como calcopirita e bornita, para covellita, calcocita, cobre nativo, cuprita, malaquita e azurita. A circulação de água na superfície dissolve minerais primários em condições próximas à superfície, produzindo uma zona estéril e lixiviada (ver o corte transversal esquemático de um veio que foi originalmente rico em sulfetos primário de Cu; a zona lixiviada é o resultado de pirita primária, como também outros sulfetos, tendo sido oxidada produzindo limonita e/ou goethita). Essas águas frequentemente redepositam parte das espécies solúveis abaixo e próximo ao lençol freático, produzindo *zonas de enriquecimento secundárias*. Este processo de *enriquecimento supergênico* é especialmente importante na formação de minério, porque metais lixiviados, a partir da oxidação das partes superiores dos depósitos minerais, podem ser redepositado em profundidade. Por causa de tais processos químicos que ocorrem em condições essencialmente atmosféricas (aproximadamente 25°C e 1 atmosfera de pressão), diagrama de estabilidade Eh-pH, para sistemas químicos apropriados, pode ser usado para ilustrar condições em depósitos supergênicos. O diagrama é mostrado à direita para o sistema $Cu-H_2O-O_2-SCO_2$, a 25°C e 1 atmosfera de pressão total. (Adaptado de Anderson, J., in Garrels, R. M., and Christ, C. L. 1965. *Solutions, minerals, and equilibria*, Freeman, Cooper, and Co., San Francisco, Fig. 7.27b na pág. 240; ver mesmo livro para construção de tal diagrama.)

é relativamente complexa, com átomos de enxofre em um retículo cúbico de face centrada e átomos de Cu e de Fe em coordenação tetraédrica para S. A estrutura da forma de baixa temperatura deriva da forma de alta *T* com a adição de defeitos. Esta estrutura de defeito dá origem a grandes variações nos conteúdos de Cu, Fe e S.

Características diagnósticas. A bornita se distingue por sua cor de bronze característica em fratura fresca e púrpura quando embaçada.

Alteração. A bornita altera-se falcilmente para calcocita e covellita.

Ocorrência. A bornita é um minério de cobre que ocorre amplamente e está associada a outros sulfetos (calcocita, calcopirita, covellita, pirrotita e pirita; ver diagrama no Quadro 15.4) em depósitos hipógenos. É menos frequente como um mineral supergênico, formado na zona enriquecida, superior, de veios de cobre. Ocorre disseminada em rochas básicas, nos depósitos metamórficos de contatos, nos depósitos de substituição e nos pegmatitos. Não é tão importante como minério de cobre quanto a calcocita e a calcopirita.

Cristais bem formados de bornita foram encontrados associados a cristais de calcocita em Bristol, Connecticut, e na Cornualha, Inglaterra. É encontrada em grandes massas no Chile, Peru, na Bolívia e no México. Nos Estados Unidos, foi usada como um mineral-minério em Magma Mine, Arizona; Butte, Montana; Engels Mine, Plumas County, Califórnia; Halifax County, Virgínia e Superior, Arizona.

Uso. Um minério de cobre.

Nome. A bornita é assim chamada em homenagem ao mineralogista austríaco Ignatius von Born (1742-1791).

GALENA-PbS

Cristalografia. Isométrico; $4/m\bar{3}2/m$. A forma mais comum é o cubo, às vezes truncado pelo octaedro (Figs. 15.19 e 15.20). Dodecaedro e trioctaedro são raros.

Fm3m; $a = 5{,}936$ Å; $Z = 4$. *ds*: 3,44(9); 2,97(10); 2,10(10); 1,780(9); 1,324(10).

Propriedades físicas. *Clivagem* perfeita {001}. **D** $2\frac{1}{2}$. **d** 7,4-7,6. *Brilho* metálico reluzente. *Cor* e *traço* cinza do chumbo (ver Estampa I, nº 8).

Composição e estrutura. Pb 86,6%; S 13,4%. A prata normalmente está presente como minerais de prata, como a acantita ou a tetraedrita, mas também em solução sólida. Provavelmente, inclusões também são responsáveis por pequenas quantidades de Zn, Cd, Sb, As e Bi que podem estar presentes. O selênio pode substituir o enxofre, formando uma série completa de PbS-PbSe. A galena tem uma estrutura como a do NaCl, com Pb no lugar do Na e S no lugar do Cl.

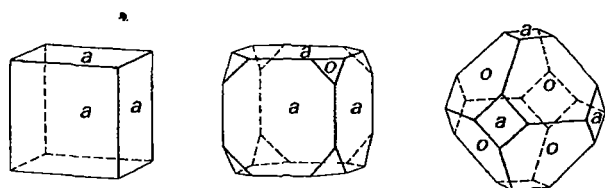



FIGURA 15.19 Cristais de galena.

Características diagnósticas. A galena pode ser reconhecida facilmente por sua boa clivagem, densidade relativa elevada, baixa dureza e traço cinza do chumbo.*

Alteração. Por oxidação, a galena é transformada em anglesita, $PbSO_4$, e cerussita, $PbCO_3$.

Ocorrência. A galena é um sulfeto metálico comum, encontrado em veios, associados a esfalerita, pirita, marcassita, calcopirita, cerussita, anglesita, dolomita, calcita, quartzo, barita e fluorita. Quando encontrada em veios hidrotermais, é frequentemente associada com minerais de prata; frequentemente contém prata e, assim, se torna um minério importante deste metal. Uma grande parte do suprimento de chumbo vem, principalmente, como um produto secundário da mineração de minérios de prata. Um segundo tipo de depósito, que tem como exemplo o minério de zinco e chumbo do Vale do Mississippi, a galena, associada com esfalerita, é encontrada em veios preenchendo espaços abertos, ou corpos de substituição em rochas calcárias. Estes depósitos são de baixa temperatura, situados a profundidades rasas e, normalmente, contêm pouca prata. A galena também é achada em contatos de depósitos metamórficos, em pegmatitos, e como disseminação em rochas sedimentares.

Localidades mundiais famosas são: Freiberg, Saxônia, e as Montanhas de Harz, Alemanha; Příbram, República Tcheca; Derbyshire e Cumbria, Inglaterra; Sullivan Mine, Colômbia Britânica e Broken Hill, Austrália.

No passado, muitos distritos nos Estados Unidos eram produtores significativos de chumbo, mas hoje, só três têm importância. O principal destes está no sudeste do Missouri, que rende quase 90% da produção nacional. Nesta região, a galena é disseminada no calcário. Uma pequena produção vem do distrito de Coeur d'Alene, Idaho, onde a galena é o mineral-minério primário nos veios com prata e chumbo, e do Colorado, onde o chumbo é recuperado principalmente como um subproduto da mineração de minérios de prata e de ouro. Antigamente, o distrito triestadual de Missouri, Kansas e Oklahoma era um importante produtor de chumbo. Nesta região, a galena está associada com esfalerita e ocorre em veios, bolsões irregulares de calcário e *chert*. Como os minerais puderam crescer em espaços abertos, o distrito triestadual é famoso pelos seus belos espécimes de galena, esfalerita, marcassita, calcopirita, calcita e dolomita.

Uso. É praticamente a única fonte de chumbo e um minério importante de prata. O maior uso de chumbo está em baterias elétricas, mas muito é consumido para fabricar produtos metálicos, como tubos, folhas e projéteis. O chumbo é transformado em óxidos (*litargírio*, PbO, e *mínio*, Pb_3O_4), usado na fabricação de vidro e dando uma cobertura brilhante à louça, em branco do chumbo (carbonato básico), o ingrediente principal de muitas tintas. Porém, este último uso foi reduzido por causa da natureza tóxica das tintas à base de chumbo. Também foi diminuído seu uso como elemento aditivo antiexplosivo na gasolina por causa de restrições ambientais. O chumbo é um dos principais metais de várias ligas como solda (chumbo e estanho), metal para

* N. de R.T.: E intenso brilho metálico.

(*a*)

(*b*)

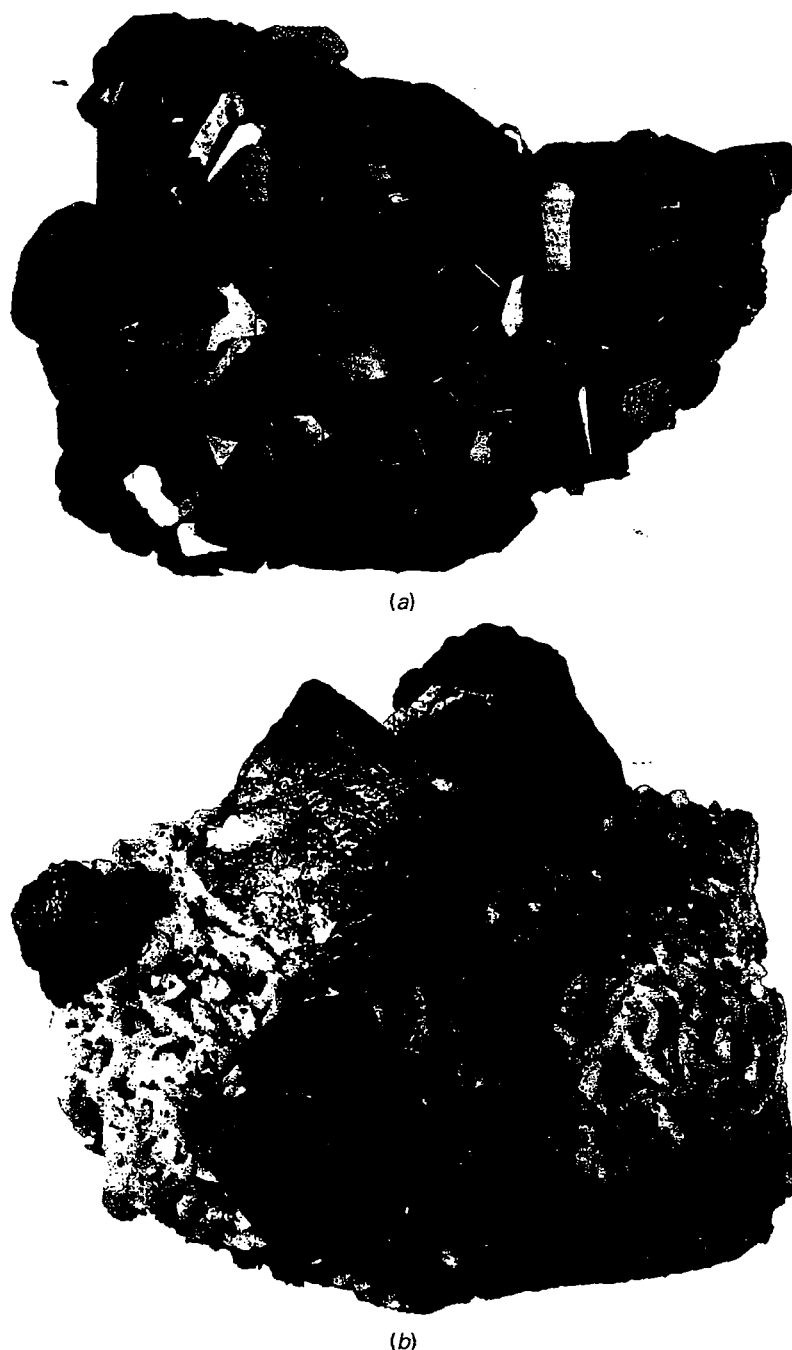



FIGURA 15.20 (a) Cristais de galena, Wellington Mine, Breckenridge, Colorado. (b) Cristais de galena sobre esfalerita e dolomita, Condado Jasper, Missouri, EUA (ambos os espécimes do Museu de Mineralogia de Harvard).

tipos (chumbo e antimônio) e ligas de baixa fusão (chumbo, bismuto e estanho). O chumbo é usado como blindagem ao redor de materiais radioativos.

Nome. O nome da galena é derivado da palavra latina *galena*, um nome originalmente dado ao minério de chumbo.

Espécies semelhantes. A *altaíta*, PbTe, e a *alabandita*, MnS, como a galena, têm uma estrutura do tipo NaCl.

ESFALERITA–ZnS

Cristalografia. Isométrico; $\bar{4}3m$. As formas comuns são: tetraedro, dodecaedro e cubo (Fig. 15.21), mas os cristais, com frequência altamente complexos e normalmente mal formados ou em agregados arredondados, exibem, muitas vezes, maclas polissintéticas em {111}. Normalmente encontrada em massas suscetíveis de clivagem, granulação grossa a fina. Compacta, botrioide, criptocristalina.

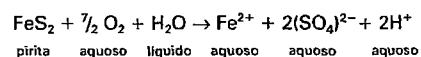
$F\bar{4}3m$; a = 5,41 Å; Z = 4. *ds*: 3,12(10); 1,910(8); 1,631(7); 1,240(4); 1,106(5).

Propriedades físicas. *Clivagem* perfeita {011}, mas algumas esfaleritas são de granulação extremamente fina para exibirem clivagem. **D** $3\frac{1}{2}$–4. **d** 3,9–4,1. *Brilho* não metálico, resinoso a submetálico, também adamantino. *Cor* incolor quando pura e verde quando quase pura (ver Estampa I, nº 9). Comumente amarela, acastanhada a preto, escurecendo com

QUADRO 15.4 Minerais sulfetados como minérios e seus contaminantes na mineração

Nas assembleias minerais de minério sulfetado, a pirita é, comumente, o sulfeto mais abundante. A calcopirita é, geralmente, a espécie de sulfeto mais comum e representa o mineral de cobre mais importante. A bornita é comumente associada com pirita e calcopirita. A calcocita e, em menor escala, a covellita podem ocorrer como componentes primários em alguns depósitos de minério (mais comumente estes dois sulfetos de Cu ocorrem em depósitos com enriquecimento supergênico de sulfetos; ver Quadro 15.3.) Outros sulfetos que podem estar presentes são: pirrotita, molibdenita (MoS_2), galena (PbS) e esfalerita (ZnS). O diagrama triangular neste Quadro mostra alguns dos sulfetos mais comuns, que podem ser representados no sistema de Cu-Fe-S. Muitos destes sulfetos (p. ex., bornita e calcopirita) exibem naturalmente alguma solução sólida, especialmente de Cu e Fe; isto não é mostrado no diagrama. *Linhas diagonais* (as linhas em negrito no diagrama) são representações gráficas para as ocorrências mais comuns de dois ou mais minerais em uma assembleia mineral. A coexistência de Fe-FeS (troilita) é comum em meteoritos metálicos. Os triângulos indicam coexistências de três sulfetos.

No processo de mineração, os minerais de minério sulfetados são extraídos dos vários tipos de rochas nas quais eles ocorrem. Isto produz acumulações muito grandes de resíduos que se tornam, essencialmente, depósitos permanentes nas áreas ao redor da mina. Isto também ocorre na indústria mineira do carvão, onde a pirita é um componente secundário comum nas camadas de carvão. Estes depósitos de resíduo estão expostos à precipitação natural e ao oxigênio da atmosfera, que juntos causam a dissolução lenta dos sulfetos e a produção subsequente de sulfato ácido e águas ricas em metais; isto é conhecido como drenagem ácida de mina (*acid mine drainage*). Uma reação fundamental para este processo é:

$$\underset{\text{pirita}}{FeS_2} + \underset{\text{aquoso}}{\tfrac{7}{2}O_2} + \underset{\text{líquido}}{H_2O} \rightarrow \underset{\text{aquoso}}{Fe^{2+}} + \underset{\text{aquoso}}{2(SO_4)^{2-}} + \underset{\text{aquoso}}{2H^+}$$

A dissolução do Fe^{+2}, $(SO_4)^{+2}$ e H^+ representa um aumento no total de sólidos dissolvidos e da acidez da água. O aumento da acidez da água resulta em uma diminuição do pH. Um exemplo disso é mostrado aqui: as pilhas de rejeitos e as águas altamente ácidas do lago em Butte, Montana, EUA.

Este mesmo processo é intensificado se a companhia mineradora aplicar métodos de lixiviação de resíduos na rocha, na qual os depósitos de resíduos são natural e artificialmente lixiviados por água meteórica, como também de irrigação, para recuperar qualquer metal que ainda esteja no depósito de rejeito. Dependendo das condições hidrológicas locais, estas soluções ácidas ricas em metais podem migrar para córregos, rios e lagos, bem como para sistema de águas subterrâneas. Tal poluição é comum em muitas áreas de mineração de sulfetos e de carvão e pode ser contida com procedimentos de recuperação ambiental muito caros e complexos.

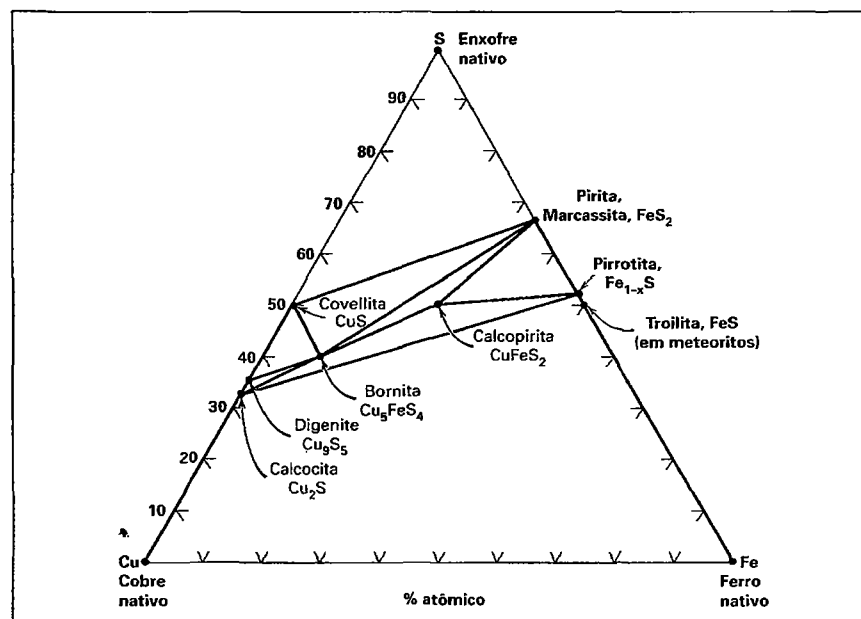
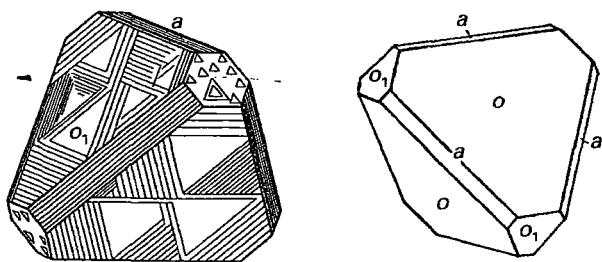



FIGURA 15.21 Cristais de esfalerita.

aumento em ferro (chamada caramelo). Também vermelha (zinco-rubi). Transparente para translúcido. Traço branco a amarelo e castanho. *Óptica*: $n = 2{,}37$.

Composição e estrutura. Zn 67%, S 33% quando pura. Quase sempre contém algum Fe, com a quantidade de Fe dependente da temperatura e química do ambiente. Se o Fe está em excesso, como indicado pela associação com a pirrotita, o montante de FeS na esfalerita pode chegar a 50% de mol (também ver Tabela 5.4). Se a esfalerita e a pirrotita cristalizam juntas, a quantidade de ferro é uma indicação da temperatura de formação, e a esfalerita pode ser usada como um termômetro geológico. Mn e Cd estão geralmente presentes em pequenas quantidades em solução sólida (ver Tabela 5.4).

A estrutura da esfalerita é semelhante à do diamante, com metade dos átomos de carbono substituída por Zn e a outra metade por S (ver Figs. 4.19 e 15.5a). A esfalerita é considerada, a baixa temperatura, um polimorfo cúbico de ZnS, e a wurtzita, o polimorfo de alta temperatura, estável acima de 1.020°C em 1 atmosfera de pressão. O polimorfo da *wurtzita* (grupo espacial $P6_3mc$), com átomos de Zn em empacotamento hexagonal mais compacto (ver Fig. 15.6), exibe um grande número de sequências empilhadas, chamadas *politipos* de wurtzita, que diferem no comprimento do seu eixo *c*. Por exemplo, o politipo 4*H* tem um eixo *c* de 12,46 Å e o politipo 8*H* um eixo *c* de 24,96 Å (H = hexagonal).

Características diagnósticas. A esfalerita pode ser reconhecida por seu brilho resinoso notável e clivagem perfeita. As variedades escuras (caramelo) podem ser distinguidas pelo traço amarelo-acastanhado, sempre mais claro que o mineral maciço.

Ocorrência. A esfalerita, o mineral-minério mais importante de zinco, é extremamente comum. Sua ocorrência e modo de origem são similares aos da galena, com a qual é comumente encontrada. Nos depósitos rasos de zinco-chumbo do distrito triestadual de Missouri, Kansas e Oklahoma (agora largamente esgotados) estes minerais estão associados com marcassita, calcopirita, calcita e dolomita. A esfalerita com apenas galena secundária ocorre em veios hidrotermais e depósitos de substituição associados com pirrotita, pirita e magnetita. A esfalerita também é encontrada em veios de rochas ígneas e em depósitos metamórficos de contato.

O zinco é extraído em quantidades significativas em mais de 40 países. Embora em alguns poucos lugares os minerais-minério sejam hemimorfita e smithsonita e em Franklin e Sterling Hill, Nova Jersey, willemita, zincita e franklinita, a maioria do zinco do mundo vem da esfalerita. Os principais países produtores são: Canadá, China, Estados Unidos, Austrália, Peru, México e Japão. Nos Estados Unidos, quase 99% do zinco são produzidos no Alasca, Missouri e Montana. Em Elmwood, Tennessee, são produzidos espécimes excelentes.

Uso. O minério mais importante de zinco. Os principais usos do zinco metálico ou *comercial* são na galvanização do ferro; fabricação do bronze, uma liga de cobre e zinco; em baterias elétricas; e como folhas de zinco. O óxido de zinco, ou branco do zinco, é usado largamente para fabricar tintas. O cloreto de zinco é usado como um conservante para madeira. O sulfato de zinco é usado com tintura na medicina. A esfalerita também é a fonte mais importante de cádmio, índio, gálio e germânio.

Nome. Esfalerita vem da palavra grega *sphaleros* que significa *traiçoeiro*.* Foi chamada blenda porque, embora muitas vezes assemelhada à galena, não continha chumbo; da palavra alemã de significado *ilusório* ou *enganar*.

Espécies semelhantes. *Greenockita*, CdS, um mineral raro minerado como fonte de cádmio, é isoestrutural em duas formas polimórficas, esfalerita e wurtzita. O cádmio é recuperado a partir da greenockita associada com minerais de zinco, especialmente a esfalerita.

CALCOPIRITA-$CuFeS_2$

Cristalografia. Tetragonal; $\bar{4}2m$. Comumente tetraédrica no aspecto, com biesfenoide *p* {112} dominante (ver fotografia que abre este capítulo e Fig. 15.22). Outras formas mostradas na Fig. 15.22 são raras. Normalmente maciça.

$I\bar{4}2d$; $a = 5{,}25$; $c = 10{,}32$ Å; $Z = 4$. *ds*: 3,03(10); 1,855(10); 1,586(10); 1,205(8); 1,074(8).

Propriedades físicas. **D** $3\frac{1}{2}$-4. **d** 4,1-4,3. *Brilho* metálico. *Cor* amarelo do latão; muitas vezes embaçado com cor de bronze ou iridescente. *Traço* preto a esverdeado. Frágil.

Composição e estrutura. Cu 34,6%; Fe 30,4%; S 35,0%. Diverge muito pouco do ideal $CuFeS_2$. Ver diagrama no Quadro 15.4 para a composição da calcopirita no sistema de Cu-Fe-S. Sua estrutura pode ser considerada como derivada da estrutura da esfalerita, na qual metade do Zn é substituída por Cu e a outra metade por Fe. Isto leva a uma duplicação da cela unitária (ver Fig. 15.5b).

Características diagnósticas. Reconhecida por sua cor amarela do latão (ver Estampa II, nº 1) e *traço* preto esver-

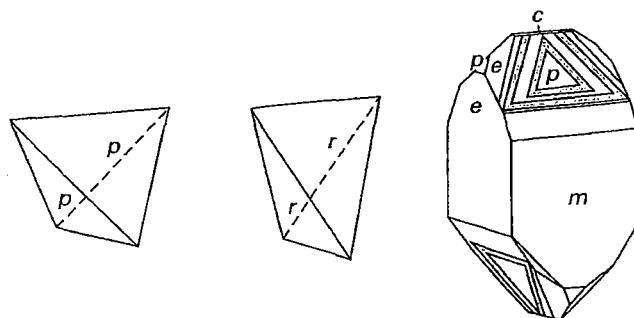



FIGURA 15.22 Cristais de calcopirita.

* N. de R.T.: Por não ter a aparência comum aos sulfetos.

deado. Distinguida da pirita por ser mais macia do que o aço e do ouro por ser quebradiça. Conhecida como *ouro de tolo*, um termo também aplicado à pirita.

Ocorrência. A calcopirita é o mineral de cobre que ocorre mais amplamente e uma das fontes mais importantes desse metal. A maioria dos minérios de sulfetos contém alguma calcopirita, mas os mais importantes economicamente são os veios hidrotermais (ver Quadro 15.4) e depósitos de substituição. Em depósitos de baixa temperatura, como no distrito triestadual, ocorre como pequenos cristais associadas a galena, esfalerita e dolomita. Associada com pirrotita e pentlandita, é o principal mineral-minério de cobre de Sudbury, Ontário, e em depósitos semelhantes de alta temperatura. A calcopirita é o principal mineral primário de cobre nos depósitos de "cobre pórfiro". Também ocorre como um constituinte original das rochas ígneas; em diques pegmatíticos; nos depósitos metamórficos de contato e disseminada nas rochas xistosas. Pode conter ouro ou prata, e pode se tornar um minério desses metais, muitas vezes em quantidade subordinada, com grandes massas de pirita, fazendo com que estas servam como minérios de cobre de baixo teor.

Algumas das localidades e dos países nos quais a calcopirita é o principal minério de cobre são: Cornualha, Inglaterra; Falun, Suécia; Baňská Štiavnica (Schemnitz) e Horní Slavkov (Schlaggenwald), República Tcheca; Freiberg, Saxônia, Alemanha; Rio Tinto, Espanha; África do Sul; Zâmbia e Chile. É encontrada amplamente nos Estados Unidos, mas, normalmente, com outros minerais de cobre em quantidade igual ou maior; encontrada em Butte, Montana; Bingham, Utah; Jerome, Arizona; Ducktown, Tennessee; e vários distritos na Califórnia, Colorado e Novo México. No Canadá, as ocorrências mais importantes de calcopirita estão em Sudbury, Ontário, e no distrito de Rouyn-Noranda, Quebec.

Alteração. A calcopirita é a fonte principal de cobre para minerais secundários como malaquita, azurita, covellita, calcocita e cuprita. As concentrações de cobre na zona de enriquecimento supergênico são, frequentemente, o resultado de tal alteração e da remoção do cobre em solução com sua subsequente deposição (ver Quadro 15.3).

Uso. Importante minério de cobre.

Nome. Derivada da palavra grega *khalkos*, que significa *cobre*, e de *pirita*.

Espécies semelhantes. A *estanita*, Cu_2FeSnS_4, tetragonal, é um mineral raro e um minério secundário de estanho. A estrutura cristalina da estanita pode ser derivada da estrutura da calcopirita por substituição do Fe e Sn, em parte no lugar do Cu na calcopirita; ver página 365-366.

PIRROTITA-$Fe_{1-x}S$ IV

Cristalografia. Monoclínico; $2/m$, para forma de baixa temperatura, estável abaixo de, aproximadamente, 250°C; hexagonal, $6/m2/m2/m$, para formas de alta temperatura. Cristais hexagonais, normalmente tabulares, mas em alguns casos piramidais (Fig. 15.23), indica formação com o polimorfo de alta temperatura.

$A2/a$; a = 12,78; b = 6,86; c = 11,90 Å; β = 117°17'; Z = 4. Nenhum *ds* específico é dado aqui porque há várias formas monoclínicas.

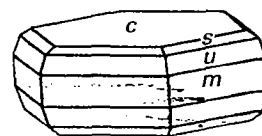



FIGURA 15.23 Cristal de pirrotita.

$C6/mmc$; a = 3,44; c = 5,73 Å; Z = 2. *ds*: 2,97(6); 2,63(8); 1,06(10); 1,718(6); 1,045(8).

Propriedades físicas. **D** 4. **d** 4,58 - 4,65. *Brilho* metálico. *Cor* bronze acastanhado (ver Estampa II, nº 2). *Traço* preto. Magnética, mas variada em intensidade; quanto maior quantidade de ferro, menor o magnetismo. Opaca.

Composição e estrutura. A maioria das pirrotitas tem uma deficiência de ferro em relação ao enxofre, como indicado pela fórmula $Fe_{1-x}S$, com x entre 0 e 0,2. Isto é referido como uma omissão de solução sólida (ver página 125 e Fig. 5.9). Uma série de solução sólida completa de FeS (com 50% de átomos de Fe) para pirrotita, com 44,9% de átomos de Fe, existe na parte da alta temperatura do campo de estabilidade da pirrotita (desde seu ponto de fusão, em 1.190°C, até cerca de 400°C). A fase deste campo tem simetria hexagonal. Em temperaturas mais baixas (ver Fig. 15.24), a fase do campo da pirrotita restringe-se, e o único campo da solução sólido da pirrotita hexagonal dá lugar a vários tipos hexagonais e monoclínicos. As composições da pirrotita monoclínica centram-se em Fe_7S_8. A variedade monoclínica é estável de 0° a 254°C, onde esta se inverte para o tipo hexagonal (ver Fig. 15.24).

A estrutura da pirrotita é um complexo derivado da estrutura do tipo NiAs. Os átomos de enxofre são organizados num empacotamento hexagonal mais compacto. Um grande

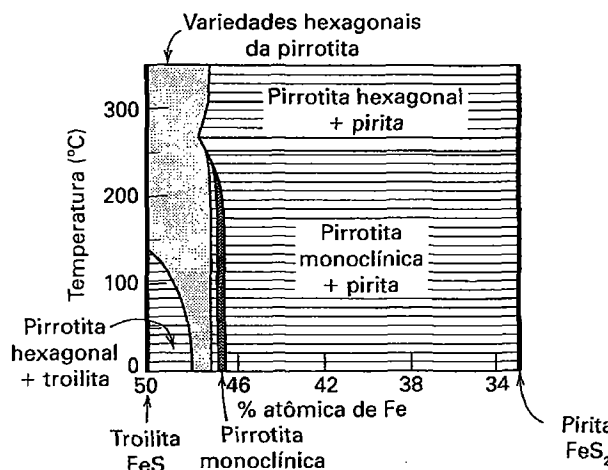



FIGURA 15.24 O campo de estabilidade da pirrotita, $Fe_{1-x}S$, em uma seção de temperatura *vs.* composição para a ligação FeS *vs.* FeS_2. O campo da estabilidade da pirrotita monoclínica é bastante estreito e centra-se em Fe_7S_8. Seu limite de temperatura máxima é 254°C. O campo da pirrotita hexagonal é estreito a 0°, mas se alarga até o eixo FeS a 140°C. A extensão da solução sólida é mostrada pelo sombreamento. (Simplificado de Kissin, S. A. 1974. *Sulfide Mineralogy, Reviews in Mineralogy* 1, Mineralogical Society of America, Washington, D.C., CS-25.)

número de estruturas ordenadas existe para este sulfeto não estequiométrico. Vários tipos de estruturas hexagonais são estáveis acima de temperaturas na faixa do campo classificado como "variedades hexagonais da pirrotita", na Fig. 15.24. A estrutura monoclínica só é estável abaixo de 254°C. As relações estruturais dentro dos vários polimorfos são complexas. O mineral *troilita* é, essencialmente, FeS em sua composição.

Características diagnósticas. Reconhecida normalmente por sua natureza maciça, cor de bronze e magnetismo.

Ocorrência. A pirrotita é comumente associada a rochas ígneas básicas, particularmente noritos. Ocorre nelas como grãos disseminados ou, como em Sudbury, Ontário, como grandes massas associadas com pentlandita, calcopirita ou outros sulfetos. Em Sudbury, muitas toneladas de pirrotita são mineradas, principalmente para o cobre, níquel e platina, que são extraídos de minerais associados. A pirrotita também é encontrada em depósitos metamórficos de contatos, em depósitos de veios e em pegmatitos.

Grandes quantidades são conhecidas na Finlândia, Noruega, Suécia e Rússia. São encontrados belos cristais em Santa Eulalia, Chihuahua, México; na mina de ouro de Morro Velho, Nova Lima, Minas Gerais, Brasil, e em Trepča, Sérvia. Nos Estados Unidos são achadas quantidades consideráveis em Ducktown, Tennessee.

Uso. É explorada por estar associada ao níquel, cobre e platina. Em Sudbury, Ontário, também é uma fonte de enxofre e um minério de ferro.

Nome. O nome da pirrotita vem da palavra grega *pyrrots* (*avermelhado*).

Espécies semelhantes. *Troilita*, FeS, comum em meteoritos metálicos.

Nicolita–NiAs

Cristalografia. Hexagonal; $6/m2/m2/m$. Raramente em cristais tabulares. Normalmente maciça, reniforme com estrutura colunar.

$C6/mmc$; a = 3,61; c = 5,02 Å; Z = 2. *ds*: 2,66(10); 1,961(9); 1,811(8); 1,328(3); 1,071(4).

Propriedades físicas. **D** 5 – $5\frac{1}{2}$. **d** 7,78. *Brilho* metálico. *Cor* vermelho do cobre pálido (chamada *níquel-cobre*), com embaçamento cinza a enegrecido. *Traço* preto acastanhado. Opaca.

Composição e estrutura. Ni 43,9%, As 56,1%. Normalmente, com um pouco de Fe, Co e S. As é frequentemente substituído, em parte, por Sb. A estrutura do NiAs está baseada no empacotamento hexagonal compacto de átomos de arsênio que dão para uma sequência *ABABAB*. . . . Os átomos de níquel são coordenados com seis átomos mais próximos de As.

Características diagnósticas. Caracterizada por sua cor vermelha do cobre. Dá a reação do níquel com a dimetilglioxina.

Alteração. Altera-se rapidamente para *annabergita* (flor de níquel verde, $Ni_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$) em atmosfera úmida.

Ocorrência. A nicolita com outros arsenetos e sulfetos de níquel, pirrotita e calcopirita, frequentemente ocorre em noritos ou está associada com estas rochas. Também é encontrada em depósitos de veio com cobalto e minerais de prata.

Encontrada na Alemanha nas minas de prata da Saxônia, nas Montanhas de Harz, em Hessen-Nassau; e em Cobalt, Ontário.

Uso. Um minério secundário de níquel.

Nome. O primeiro nome deste mineral, *kupfernickel*, deu o nome *níquel* ao metal. Hoje é chamado de nicolita por causa de seu conteúdo de níquel.

Espécies semelhantes. *Breithauptita*, NiSb, é isoestrutural com nicolita com associação e ocorrência semelhantes. Breithauptita tem uma cor vermelha do cobre clara distintiva em fratura fresca.

Millerita–NiS

Cristalografia. Hexagonal; $\bar{3}2/m$ (polimorfo de baixa temperatura, estável abaixo de 379°C). Normalmente em tufos semelhantes a cabelos e grupos radiados de cristais delgados e capilares, Fig. 15.25. Em incrustações aveludadas. Raramente em massas grosseiras cliváveis.

$R3m$; a = 9,62; c = 3,16 Å; Z = 9. *ds*: 4,77(8); 2,75(10); 2,50(6); 2,22(6); 1,859(10).

Propriedades físicas. *Clivagem* boa. **D** 3-$3\frac{1}{2}$. **d** 5,5 ± 0,2. *Brilho* metálico. *Cor* amarelo do latão pálida; com um matiz esverdeado quando em massas finas semelhantes a cabelos. *Traço* preto, ligeiramente esverdeado.

Composição e estrutura. Ni 64,7%; S 35,3%. A forma de baixa temperatura, estável abaixo de 379°C, mostra pouca ou nenhuma solução sólida. Ni e S estão em coordenação 5 na forma de baixa temperatura. A forma de alta temperatura (estável acima 379°C) tem um tipo de de estrutura NiAs e exibibe deficiência de metal considerável, $Ni_{1-x}S$, semelhante a pirrotita.

Características diagnósticas. Caracterizada por seus cristais capilares e distinguidos de minerais de cor semelhante por meio de testes do níquel.

Ocorrência. A millerita se forma, frequentemente, como um mineral de temperatura baixa em cavidades e como

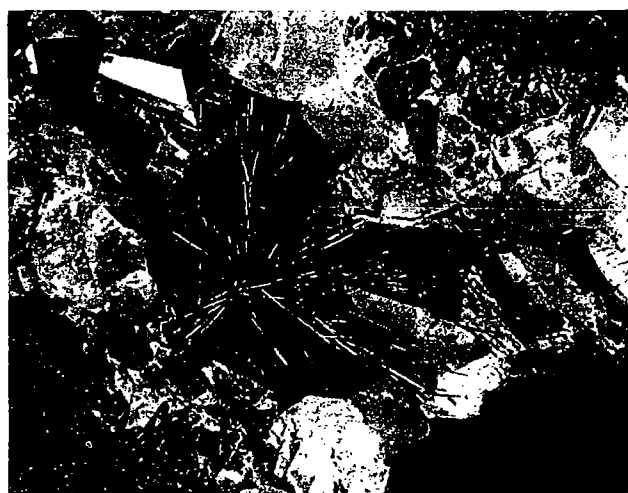



FIGURA 15.25 Millerita em cavidade revestida de calcita, Keokuk, Iowa (Museu de Mineralogia de Harvard).

uma alteração de outros minerais de níquel, ou como inclusões cristalinas em outros minerais. Nos Estados Unidos, é encontrada com hematita e ankerita em Antwerp, Nova York; em cavidades e geodos em rocha calcária em Harrodsburg, Indiana; Keokuk, Iowa, e Milwaukee, Wisconsin. Em massas grosseiras cliváveis é o principal mineral minério na Mina de Marbridge, em Lamotte Township, Quebec.

Uso. Um minério secundário de níquel.

Nome. Em honra ao mineralogista W. H. Miller (1801-1880), que estudou os cristais pela primeira vez.

Pentlandita-(Fe,Ni)$_9$S$_8$

Cristalografia. Isométrico; $4/m\bar{3}2/m$. Maciça, usualmente em agregados granulares com partição octaédricas.

Fm3m; a = 10,07 Å; Z = 4. *ds*: 5,84(2); 3,04(6); 2,92(2); 2,31(3); 1,78(10).

Propriedades físicas. Partição em {111}. **D** $3\frac{1}{2}$-4. **d** 4,6-5,0. Quebradiça. *Brilho* metálico. *Cor* bronze amarelado. *Traço* bronze acastanhado claro. Opaca. Não magnética.

Composição e estrutura. $(Fe,Ni)_9S_8$. Normalmente a relação de Fe:Ni está próxima de 1:1. Comumente contém pequenas quantidades de Co. Uma estrutura cúbica de face centrada bastante complicada, com os átomos de metal em coordenação octaédricas bem como tetraédricas com o enxofre, ver Fig. 15.26. $(Fe,Ni)_9S_8$, pura, sem Co, é estável até 610°C no sistema Fe-Ni-S. A pentlandita, com até 40,8% de peso de Co, é estável até 746°C. A pentlandita ocorre comumente como lamelas de exsolução dentro da pirrotita.

Características diagnósticas. A pentlandita se assemelha à pirrotita na aparência, mas pode ser distinguida pela partição octaédrica e falta de magnetismo. Dá a reação do níquel com a dimetilglioxina

Ocorrência. A pentlandita normalmente ocorre em rochas ígneas básicas, onde é comumente associada com outros minerais de níquel, pirrotita e calcopirita, e provavelmente acumulada por segregação magmática.

Encontrada em localidades amplamente separadas, em pequenas quantidades, mas suas ocorrências principais estão no Canadá, onde, associada à pirrotita, é a fonte principal de níquel em Sudbury, Ontário, e na área do lago Lynn, Manitoba. Também é um mineral minério importante em depósitos semelhantes, no distrito de Petsamo da Karelia, na Rússia, e na área de Kimbalda, Western Australia.

Uso. O principal minério de níquel. Utilizado principalmente no aço. Aço de níquel contém 2½ - 3½ níquel, o que aumenta enormemente a força e a dureza da liga, de forma que máquinas mais leves podem ser feitas sem perda de resistência. O níquel também é um componente essencial no aço inoxidável (ver Quadro 16.1). A fabricação do metal de Monel (68% Ni, 32% Cu) e do Nicromo (38 - 85% Ni) consome uma quantidade grande do níquel produzido. Outras ligas são a prata alemã (Ni, Zn e Cu); o metal para cunhagem – a moeda de 5 centavos dos Estados Unidos contém 25% Ni e 75% Cu; metais de baixo coeficiente de dilatação para molas de relógio e outros instrumentos. O níquel é usado em chapeados; embora o cromo o substitua agora, em grande parte, para a camada superficial, o níquel é usado para uma camada subjacente mais espessa.

Nome. Homenagem a J. B. Pentland, quem primeiro notou o mineral.

Covellita-CuS

Cristalografia. Hexagonal; $6/m2/m2/m$. Raramente em cristais hexagonais tabulares. Normalmente maciça como revestimentos ou disseminações por outros minerais de cobre.

$P6_3/mmc$; a = 3,80; c = 16,36 Å; Z = 6. *ds*: 3,06(4); 2,83(6); 2,73(10); 1,899(8); 1,740(5).

Propriedades físicas. *Clivagem* perfeita {0001}, dando placas flexíveis. **D** $1\frac{1}{2}$-2. **d** 4,6-4,76. *Brilho* metálico. *Cor*

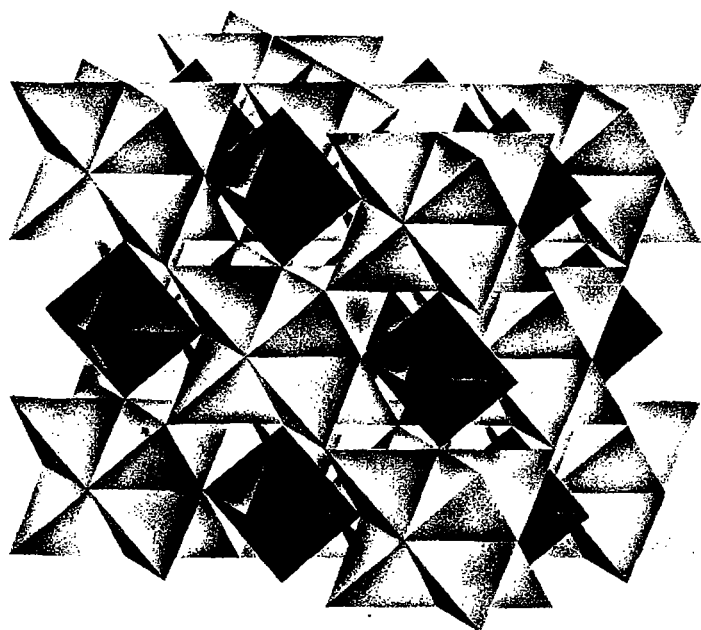



FIGURA 15.26 A estrutura da pentlandita, $(Fe,Ni)_9S_8$, que consiste em Fe e Ni em coordenação octaédrica e tetraédrica com S. Os agrupamentos do tipo estrelado consistem em oito tetraedros unidos de $(Fe,Ni)S_4$. Os átomos de enxofre estão em empacotamento cúbico compacto.

azul índigo ou mais escura. *Traço* cinza do chumbo a preto. Frequentemente iridescente. Opaca.

Composição e estrutura. Cu 66,4%; S 33,6%. Uma pequena quantidade de Fe pode estar presente. A covellita tem uma estrutura bastante complexa (ver Fig. 15.7). Um tipo de átomo de Cu está em coordenação tetraédrica com o S, com tetraedros compartilhando vértices para formar camadas. Um segundo tipo de Cu está em coordenação trigonal com o S para formar camadas planas. A excelente clivagem {0001} é paralela a esta estrutura de camada. A covellita é estável até 507°C, sua temperatura de decomposição.

Características diagnósticas. Caracterizada pela cor azul índigo, clivagem micácea que produz placas flexíveis, e associação com outros sulfetos de cobre.

Ocorrência. A covellita não é um mineral abundante, mas é encontrada na maioria dos depósitos de cobre como um mineral supergênico, geralmente como um revestimento, na zona de enriquecimento dos sulfetos (ver Quadro 15.3). Está associada a outros minerais de cobre, principalmente calcocita, calcopirita, bornita e enargita, e é derivada delas por alteração. A covellita primária é conhecida, mas incomum.

Encontrada em Bor, Sérvia, e Leogang, Áustria. Em grandes cristais iridescentes em Calabona Mine, Alghero, Sardenha, Itália. Nos Estados Unidos, a covellita é encontrada em quantidades apreciáveis e excelentes cristais em Butte, Montana, e Summitville, Colorado. Antigamente encontrada em Kennecott, Alasca.

Uso. Um minério secundário de cobre.

Nome. Em honra a N. Covelli (1790-1829), o descobridor da covellita no Vesúvio.

CINÁBRIO–HgS

Cristalografia. Hexagonal; 32 (polimorfo estável de baixa temperatura, aproximadamente abaixo de 344°C). Forma de alta temperatura, conhecida como metacinábrio, isométrica; $\bar{4}3m$. Cristais de cinábrio, normalmente romboédricos, com maclas de penetração. Faces trapezoédricas são raras. Normalmente de granulação fina, maciço; também terroso, como incrustações e disseminações pela rocha. Cristais de metacinábrio são tetraédricos, com faces rugosas; normalmente maciço.

$P3_121$ ou $P3_221$; a = 4,146; c = 9,497 Å; Z = 3. *ds*: 3,37(10); 3,16(8); 2,87(10); 2,07(8); 1,980(8).

$F\bar{4}3m$; a = 5,852 Å; Z = 4. *ds*: 3,38(10); 2,93(3); 2,07(5); 1,764(4).

Propriedades físicas. *Clivagem* perfeita {10$\bar{1}$0}. **D** $2\frac{1}{2}$. **d** 8,10. *Brilho* adamantino quando puro, passando a terroso quando impuro. *Cor* vermelho do cinábrio quando puro, para vermelho acastanhado quando impuro. *Traço* escarlate. Transparente a translúcido. *Metacinábrio* tem um *brilho* metálico e cor preta acinzentada. *Cinábrio hepático* é uma variedade do cinábrio inflamável, de cor parda do fígado, com impurezas betuminosas; normalmente granular ou compacto, às vezes com um traço castanho.

Composição e estrutura. Hg 86,2%; S 13,8%, com pequenas variações no conteúdo de Hg. Traços de Se e Te podem substituir o S. Frequentemente impuro com mistura de argila, óxido de ferro, betume. A estrutura do cinábrio, que é diferente de qualquer outro sulfeto, está baseada numa espiral infinita de Hg-S-Hg, com cadeias que estendem ao longo do eixo *c*; que pode ser representada por um dos dois grupos espaciais enantiomórficos (veja anteriormente). *Metacinábrio*, isométrico, é estável acima de aproximadamente 344°C. Um pouco de deficiência de Hg é encontrada neste polimorfo e sua composição pode ser representada como $Hg_{1-x}S$, com x que varia de 0 a 0,08.

Características diagnósticas. Reconhecido por sua cor vermelha e traço escarlate, densidade relativa elevada e clivagem.

Ocorrência. O cinábrio é o minério mais importante de mercúrio, mas é abundante em ralativamente poucas localidades. Ocorre como impregnações e como preenchimento de veios próximos a rochas vulcânicas recentes e fontes termais e, evidentemente, depositado próximo da superfície, provindo de soluções que eram, provavelmente, alcalinas. Associado com pirita, marcassita estibinita e sulfetos de cobre, em uma ganga de opala, calcedônia, quartzo, barita, calcita e fluorita.

As localidades importantes para a ocorrência do cinábrio estão em Almaden, Espanha; Idria, Eslovênia; e em esplêndidos cristais maclados nas províncias de Kweichow e Hunan, China. Nos Estados Unidos os depósitos estão na Califórnia, em New Idria, e em New Almaden.

Uso. A única fonte importante de mercúrio. Os principais usos do mercúrio estão em aparelhos elétricos, instrumentos de controle industriais, preparação eletrolítica do cloro e soda cáustica e em tinta à prova de mofo. Outros usos menores, mas importantes, são em amálgama dentário, instrumentos científicos, drogas, catalisadores e na agricultura. Antigamente, o uso principal do mercúrio era no processo de amalgamação para recuperar ouro e prata de seus minérios, mas esse processo foi essencialmente abandonado em favor de outros métodos de extração.

Nome. Supõe-se que o nome *cinábrio* tenha vindo da Índia, onde é aplicado a uma resina vermelha.

Realgar–AsS

Cristalografia. Monoclínico; $2/m$. Encontrado em cristais curtos, estriados verticalmente prismáticos, (Fig. 15.27). Frequentemente de granulação grossa a fina e muitas vezes terroso e como incrustação.

$P2_1/n$; a = 9,29; b = 13,53; c = 6,57 Å; β = 106°33′; Z = 16. *ds*: 5,40(10); 3,19(9); 2,94(8); 2,73(8); 2,49(5).

Propriedades físicas. *Clivagem* boa {010}. **D** $1\frac{1}{2}$ - 2. **d** 3,48. Séctil. *Brilho* resinoso. *Cor* e *traço* vermelho alaranjado. Translúcido a transparente.

Composição e estrutura. As 70,1%; S 29,9%. A estrutura do realgar contém grupos anelares de As_4S_4, um pouco semelhante aos anéis S_8 no enxofre nativo. Cada As está ligado covalentemente a outro arsênio, bem como aos dois átomos de enxofre.

Características diagnósticas. O realgar é distiguido por sua cor vermelha, brilho resinoso, traço vermelho-alaranjado e associação quase invariável com o ouro-pigmento.

Alteração. Em longa exposição à luz, desintegra-se em um pó amarelo-avermelhado.

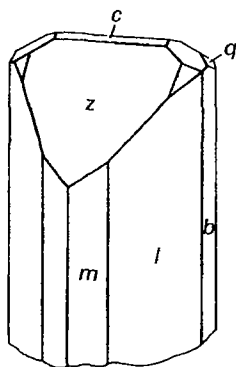



FIGURA 15.27 Realgar.

Ocorrência. O realgar é encontrado em veios de minérios de chumbo, prata e ouro associados com ouro-pigmento, outros minerais de arsênio e estibinita. Também ocorre como produto de sublimação vulcânica e como depósito de fontes termais.

Encontrado em bons cristais em Nagyág, Romênia; Binenthal, Suíça, e Allchar, Macedônia. Nos Estados Unidos, o realgar é encontrado em Mercur, Utah; em Manhattan, Nevada, e depositados a partir das águas dos gêiseres em Norris Geyser Basin, Parque Nacional de Yellowstone.

Uso. O realgar era usado em fogos de artifício para dar uma luz branca brilhante quando misturado com salitre (nitrato de potássio) e aceso. Hoje, é usado para este fim o sulfeto de arsênio artificial. No passado, foi usado como pigmento.

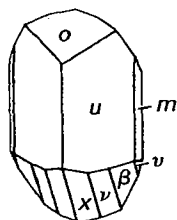
Nome. O nome é derivado da expressão árabe, *Rahj al ghar*, significando *pó da mina*.

Ouro-pigmento–As_2S_3

Cristalografia. Monoclínico; $2/m$. Cristais pequenos, tabulares ou prismáticos curtos (Fig. 15.28) e raramente distintos; muitos pseudo-ortorrômbicos. Normalmente em massas laminadas ou colunares.

$P2_1/n$; a = 11,49; b = 9,59; c = 4,25 Å; β = 90°27'; Z = 4. *ds*: 4,78(10); 2,785(4); 2,707(6); 2,446(6); 2,085(4).

Propriedades físicas. Clivagem perfeita {010}; Estampas de clivagem flexíveis, mas não elásticas. Séctil. **D** 1 ½ - 2. **d** 3,49. *Brilho* resinoso, nacarado na face de clivagem. *Cor* amarelo limão. *Traço* amarelo pálido. Translúcido.

Composição e estrutura. As 61%, S 39%. Contém até 2,7% de Sb. Na estrutura das pirâmides trigonais de AsS_3 do ouro-pigmento podem ser reconhecidos vértices compartilhados para formar anéis de seis membros. Esses anéis são unidos para produzir uma estrutura ondulada de camada de As_2S_3. As ligações dentro das camadas são essencialmente covalentes, enquanto aquelas entre as camadas, em natureza, são de van der Waals. A clivagem perfeita {010} é paralela a estas camadas.

Características diagnósticas. Caracterizado por sua cor amarela e estrutura laminada. Distinguido do enxofre por sua clivagem perfeita.

Ocorrência. O ouro-pigmento é um mineral raro, geralmente associado com realgar e formado sob condições semelhantes. São encontrados bons cristais em várias localidades na Romênia e na República Tcheca. Nos Estados Unidos, ocorre em Mercur, Utah, e em Manhattan, Nevada. Depositado com o realgar nas águas dos gêiseres em Norris Geyser Basin, Parque Nacional de Yellowstone.

Uso. Útil como pigmento e em um produto para depilação. O sulfeto de arsênio artificial é largamente usado em lugar do mineral. Antigamente, o realgar e o ouro-pigmento eram usados como pigmentos, mas este uso foi interrompido por causa da natureza tóxica deles.

Nome. Derivado da palavra latina, *auripigmentum*, significando "tinta dourada" em alusão à sua cor e porque se supunha que a substância continha ouro.

ESTIBINITA–Sb_2S_3

Cristalografia. Ortorrômbico; $2/m2/m2/m$. Hábito prismático, delgado, zona do prisma estriada verticalmente. Cristais frequentemente terminados abruptamente (Figs. 15.29 e 15.30) e, às vezes, encurvado ou dobrado (Fig. 15.30). Frequentemente em grupos cristalinos radiados, ou em formas lamelares com nítida clivagem. Maciça, granular grossa a fina.

Pbnm; a = 11,22; b = 11,30; c = 3,84 Å; Z = 4. *ds*: 5,07(4); 3,58(10); 2,76(3); 2,52(4); 1,933(5).

Propriedades físicas. *Clivagem* perfeita {010}, exibindo estrias paralelas a [100]. **D** 2. **d** 4,52 - 4,62. *Brilho* metálico, intenso nas superfícies de clivagem. *Cor* e *traço* cinza do chumbo a preto. Opaca (ver Estampa II, nº 3).

Composição e estrutura. Sb 71,4%; S 28,6%. Pode conter pequenas quantidades de Au, Ag, Fe, Pb e Cu. A estrutura da estibinita é composta por cadeias em ziguezague de átomos de Sb estreitamente ligados a átomos de S, que são

FIGURA 15.28 Ouro-pigmento.

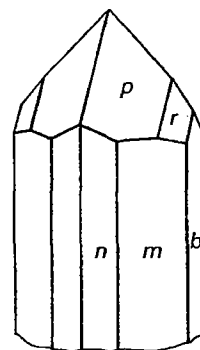



FIGURA 15.29 Estibinita.

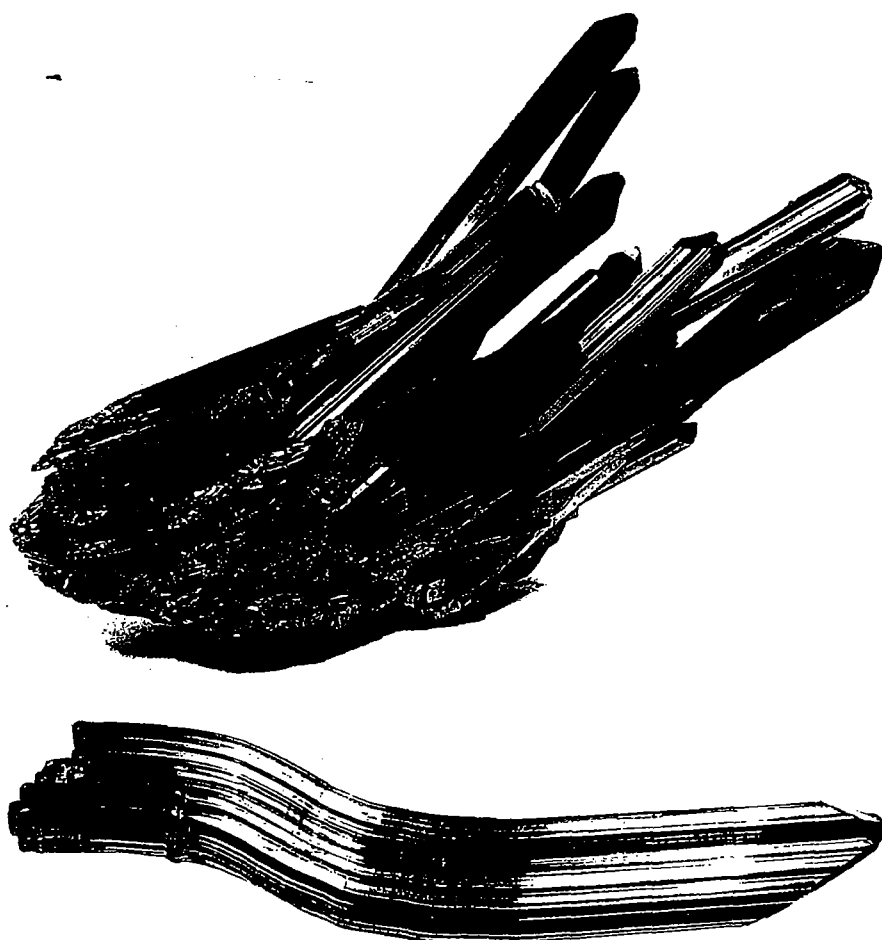



FIGURA 15.30 Agrupamentos de cristais de estibinita e um único cristal curvado, Ischinokowa, Japão (Museu de Mineralogia de Harvard).

paralelas ao eixo *c*. A distância das cadeias Sb-S varia de 2,5 Å a 3,1 Å; estas representam ligação covalente. Distâncias entre faixas adjacentes são maiores, variando de 3,2 a 3,6 Å (ver Fig. 15.31). Os longos prismas estriados (//*c*) da estibinita são paralelos a estas cadeias estruturais. A excelente clivagem {010} ocorre entre as cadeias Sb-S.

Características diagnósticas. Caracterizada por sua fusibilidade fácil, hábito lamelar, clivagem perfeita em uma direção, cor cinza do chumbo e traço preto. Fusível em uma chama de vela.

Ocorrência. A estibinita é encontrada em veios hidrotermais de baixa temperatura, em depósitos de substituição e em depósitos de fontes termais. É associada a outros minerais de antimônio que se formaram como produto de sua decomposição e com a galena, cinábrio esfalerita, barita, realgar, ouro-pigmento e ouro.

Há numerosas localidades na Romênia com estibinita bem cristalizada, mas os melhores cristais vêm da província de Iyo, Ilha de Shikoku, Japão. O distrito produtor mais importante do mundo está na província de Hunan, China. Encontrada em quantidade só em algumas localidades nos Estados Unidos, notavelmente, Manhattan, Nevada.

Uso. Um minério primário de antimônio, mas grande parte do metal é produzida como um subproduto da fusão de minérios de chumbo. Trióxido de antimônio é usado como pigmento e para fazer vidro.

Nome. O nome *estibinita* vem de uma antiga palavra grega que foi aplicada ao mineral.*

Espécies semelhantes. *Bismutinita*, Bi_2S_3, é um mineral raro, isoestrutural com a estibinita e com propriedades físicas semelhantes.

PIRITA–FeS_2

Cristalografia. Isométrico; $2/m\bar{3}$. Frequentemente em cristais (Figs. 15.32, 15.33 e 15.34). As formas mais comuns são o cubo, com as faces normalmente estriadas, o piritoedro e o octaedro. A Figura 15.32f ilustra belas maclas de penetração, conhecida como *cruz de ferro*, com [001] sendo o eixo da macla. Também maciça, granular, reniforme, globular e estalactítica.

*Pa*3; *a* = 5,42 Å; *Z* = 4. *ds*: 2,70(7); 2,42(6); 2,21(5); 1,917(4); 1,632(10).

Propriedades físicas. *Fratura* concoidal. Frágil. **D** 6 - $6\frac{1}{2}$ (incomumente dura para um sulfeto). **d** 5,02. *Brilho* metálico, intenso. *Cor* amarelo do latão pálida, ver Estampa II, nº 4; pode ser mais escura por causa do embaçamento. *Traço* esverdeado ou preto acastanhado. Opaca. Paramagnética.

Composição e estrutura. Fe 46,6%; S 53,4%. Pode conter pequenas quantidades de Ni e Co. Algumas análises

* N. de R.T.: Segundo Antônio Houaiss, do latim *stibium* (antimônio).

(a) (b)

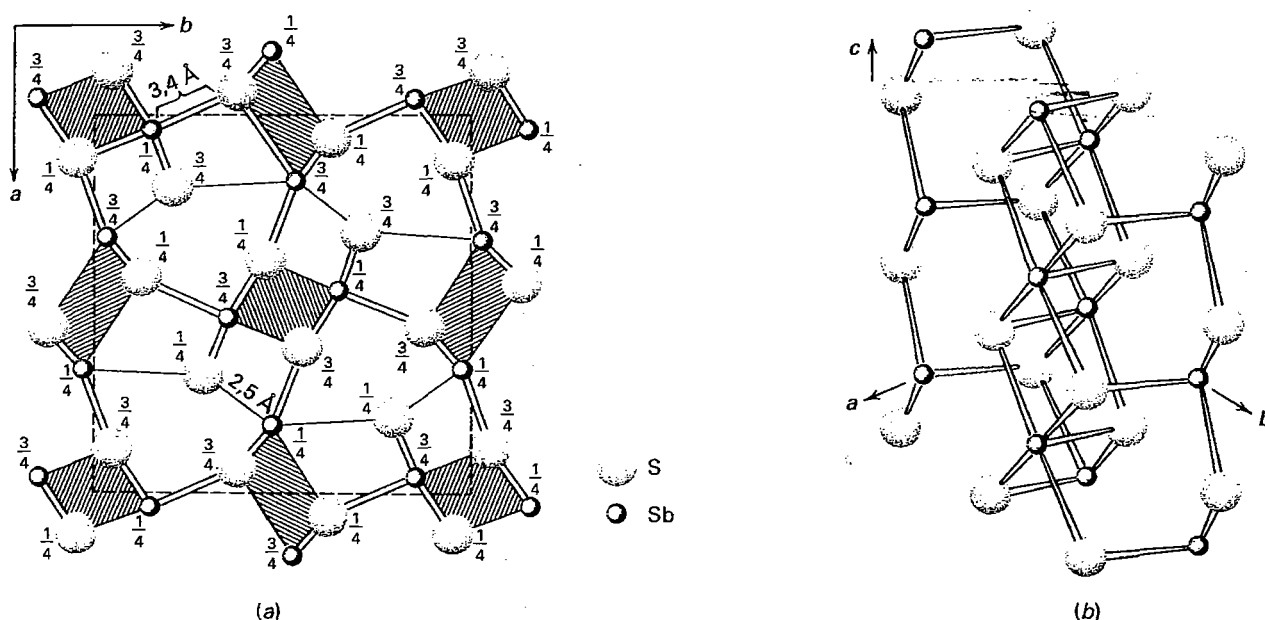



FIGURA 15.31 (a) A estrutura da estibinita, Sb_2S_3, projetada em (001). As alturas dos átomos estão indicadas através de frações ao longo do eixo *c*. As regiões com os alinhamentos padrões representam as projeções de cadeias em zigue-zague paralelas ao eixo *c*. A distância interatômica dentro das cadeias varia entre 2,5 e 3,1 Å; entre essas cadeias varia de 3,4 a 3,6 Å. (Redesenhado a partir de Hellner, E. and G. Leineweber. 1956. Über komplex zusammengesetzte sulfidische Erze. *Zeitschrift für Kristallographie* 107: 105–154.) (b) Representação de um das cadeias em zigue-zague na estrutura da estibinita.

mostram Ni em quantidade considerável e uma série de solução sólida completa existe entre a pirita e a *bravoita*, (Fe,Ni) S_2. Frequentemente contém mínimas quantidades de Au e Cu como impurezas microscópicas. A estrutura da pirita pode ser considerada como um tipo modificado do NaCl, com o Fe na posição do Na e o S_2 na posição do Cl (Fig. 15.8a). FeS_2 ocorre em dois polimorfos, pirita e *marcassita*.

Características diagnósticas. Distinguida da calcopirita por sua cor mais pálida e maior dureza, do ouro por sua fragilidade e dureza e da marcassita por sua cor mais escura e forma cristalina.

Alteração. A pirita é facilmente alterada dando óxido de ferro, normalmente, limonita. Porém, em geral, é muito mais estável que a marcassita. Cristais pseudomórficos de limonita sobre pirita são comuns. Veios de pirita normalmente são recobertos por um depósito celular de limonita, denominado *gossan* (ver Quadro 15.3). As rochas que contêm pirita são impróprias para construções,* porque a pronta oxidação

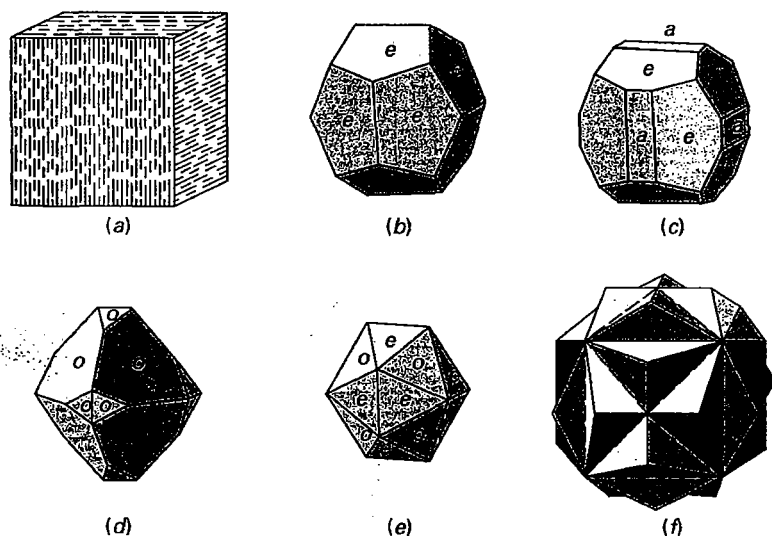



FIGURA 15.32 Cristais de pirita. (a) Cubo estriado. (b) Piritoedro {210}; (c) Cubo e piritoedro. (d) e (e) Octaedro e piritoedro. (f) Piritoedros maclados, *cruz de ferro*.

* N. de R.T.: E para fins ornamentais.

FIGURA 15.33 Cubo de pirita com quartzo. Espécime é de Daye, Hubei, China e tem 6,5 cm de altura. (Fotografia cortesia de Jeff Scovil, collection © Jeff Scovil.)

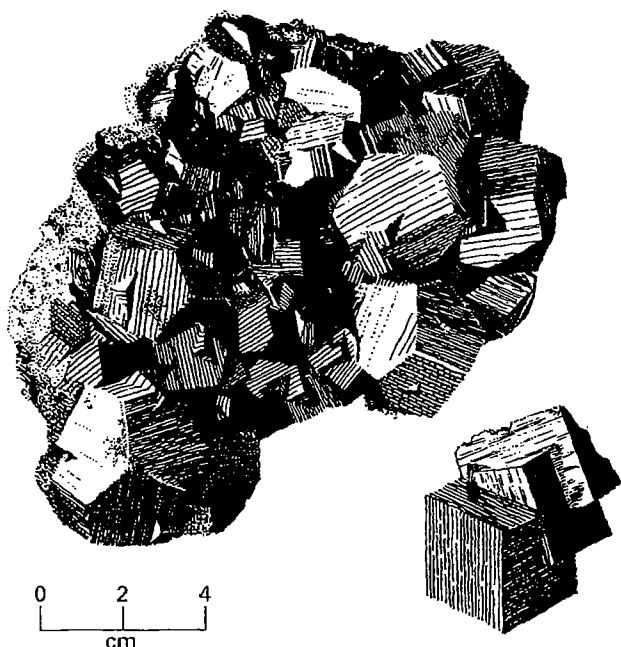



FIGURA 15.34 Pirita (Museu de Mineralogia de Harvard).

da pirita serviria tanto para desintegrar a rocha, como também manchá-la com óxido de ferro.

Ocorrência. A pirita é o mais comum e difundido dos minerais de sulfeto, e as ocorrências mundiais de belos cristais são muito numerosas. Algumas das ocorrências notáveis de cristais nos Estados Unidos são: Chester, Vermon; Leadville e Central City, Colorado, e Bingham, Utah. São encontrados cristais bem formados em La Libertad e Huanzala, Peru, e na China (Fig. 15.33). Grupos esculturais de cristais ocorrem em Ambasaguas e Navajun, Espanha.

A pirita formou-se tanto nas temperaturas altas como baixas, mas as massas maiores provavelmente em temperatura alta. Ocorre como segregações magmáticas, como um mineral acessório em rocha ígnea, em depósitos metamórficos de contato e veios hidrotermais. A pirita é um mineral comum nas rochas sedimentares, sendo tanto de origem primária como secundária. Está associada com muitos minerais, mais frequentemente, com a calcopirita, a esfalerita e a galena.

Grandes depósitos extensamente desenvolvidos ocorrem em Rio Tinto e em outros lugares na Espanha e também em Portugal. Depósitos importantes de pirita nos Estados Unidos estão em Virgínia, onde ocorre em grandes massas lenticulares em conformidade com a foliação dos xistos; em St. Lawrence County, Nova York; na David Mine, perto de Charlemont, Massachusetts, e em vários lugares na Califórnia, Colorado e Arizona.

Uso. A pirita é extraída frequentemente para obtenção do ouro ou cobre associado a ela. Por causa da grande quantidade de enxofre presente no mineral, só é usada como minério de ferro naqueles países onde minérios de óxido não estão disponíveis. Seu uso principal é como fonte de enxofre para o ácido sulfúrico e *caparrosa* (sulfato ferroso). Caparrosa é usado em tingimento, no fabrico de tintas, como conservante de madeira e como desinfetante. A pirita pode ser usada como gema e é vendida sob o nome de seu polimorfo, marcassita.

Nome. O nome pirita provém de uma palavra grega *pyr* que significa *fogo*, em alusão às faíscas brilhantes emitidas quando golpeada com aço.

MARCASSITA-FeS_2

Cristalografia. Ortorrômbico; $2/m2/m2/m$. Cristais comumente tabulares {010}; menos comumente prismáticos [001] (Fig. 15.35). Frequentemente maclados em crista-de-galo e ponta-de-lança (Figs. 15.36 e 15.37). Usualmente sob a

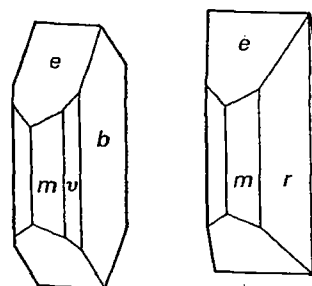



FIGURA 15.35 Cristais de marcassita.

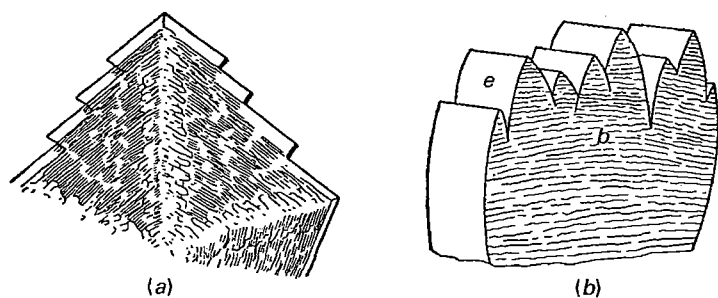



FIGURA 15.36 *(a)* Marcassita em forma de lança, maclada e (b) "crista de galo".

forma radiada. Frequentemente estalactítica, tendo um núcleo interior com estrutura radiada e coberta exteriormente por grupos de cristais irregulares. Também globular e reniforme.

Pmnn; *a* = 4,45; *b* = 5,42; *c* = 3,39 Å; *Z* = 2. *ds*: 2,70(10); 2,41(6); 2,32(6); 1,911(5); 1,755(9).

Propriedades físicas. **D** 6 - $6\frac{1}{2}$. **d** 4,89. *Brilho* metálico. *Cor* amarelo do bronze pálido para quase branco em fratura fresca; consequentemente, chamada *piritas de ferro branca*. Amarela a acastanhada quando embaça-se. *Traço* preto acinzentado. Opaca.

Composição e estrutura. De composição constante, FeS_2, dimorfo com pirita. A estrutura da marcassita é mostrada na Fig. 15.8b. A configuração de átomos de vizinhos mais próximos é igual à da pirita. As relações de estabilidade de pirita e marcassita ainda estão obscuras. Evidências experimentais indicam que a marcassita é metaestável em relação à pirita e à pirrotita aproximadamente acima de 157°C. Ocorrências geológicas de marcassita indicam uma temperatura mais baixa de estabilidade do que a pirita, que pode ocorrer em segregações magmáticas.

Características diagnósticas. Normalmente reconhecida e distinguida da pirita por sua cor amarela pálida, seus cristais ou seu hábito fibroso.

FIGURA 15.37 Marcassitas macladas em forma de lança no calcário. Folkstone, Inglaterra (Museu de Mineralogia de Harvard).

Alteração. A marcassita normalmente desintegra-se mais facilmente que a pirita, com a formação de sulfato ferroso e ácido sulfúrico. O pó branco que se forma na marcassita é *melanterita*, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$.

Ocorrência. A marcassita ocorre em veios metalíferos, frequentemente com minérios de chumbo e de zinco. É menos estável que a pirita, sendo decomposta facilmente e é muito menos comum. É depositada a baixas temperaturas a partir de soluções ácidas e é comumente formada sob condições superficiais como mineral supergênico. Esferas achatadas de marcassita ocorrem comumente em xistos pretos e são chamadas "sóis de pirita". A maioria da marcassita ocorre, frequentemente, em depósitos de substituição no calcário, bem como em concreções incrustadas em argilas, margas e xistos.

Encontrada abundantemente em argila perto de Carlsbad e em outros lugares na República Tcheca; na marga calcária de Folkestone e Dover, Inglaterra. Nos Estados Unidos, a marcassita ocorre em depósitos de zinco e de chumbo no distrito de Joplin, Missouri, em Mineral Point, Wisconsin, e em Galena, Illinois.

Uso. A marcassita é usada, em pequena escala, como fonte de enxofre.

Nome. Derivado de uma palavra árabe, *markashita*, uma vez aplicada à pirita.

MOLIBDENITA–MoS_2

Cristalografia. Hexagonal; $6/m2/m2/m$. Cristais em placas hexagonais ou prismas curtos, ligeiramente cônicos. Comumente laminada, maciça ou em escamas.

$P6_3/mmc$; *a* = 3,16; *c* = 12,32 Å; *Z* = 2. *ds*: 6,28(10); 2,28(9); 1,824(6); 1,578(4); 1,530(4).

Propriedades físicas. *Clivagem* perfeita {0001}, estampas flexíveis, mas não elásticas. Séctil. **D** 1 - $1\frac{1}{2}$. **d** 4,62 - 4,73. Tato gorduroso. *Brilho* metálico. *Cor* cinza do chumbo (ver Estampa II, nº 5). *Traço* preto acinzentado. Opaca.

Composição e estrutura. Mo 59,9%; S 40,1%, de composição essencialmente constante. Na estrutura da molibdenita, uma folha de átomos de Mo é intercalada entre duas folhas de átomos de S, as três folhas juntas formam uma estrutura em camadas. As forças de ligação dentro da camada são muito mais fortes que entre as camadas, dando origem a excelente clivagem {0001}. MoS_2 ocorre como dois politipos, dos quais um é hexagonal (2*H*) e o outro romboédrico (3*R*).

Características diagnósticas. Assemelha-se à grafita, mas é distiguida dela por sua densidade relativa mais alta; por uma tonalidade azulada para sua cor, considerando que a

grafita tem uma cor castanha. Na porcelana, ela dá um traço esverdeado, a grafita um traço preto.

Alteração. A molibdenita altera-se para *ferrimolibdita* amarela, $Fe_2(MoO_4)_3 \cdot 8H_2O$.

Ocorrência. A molibdenita forma-se como um mineral acessório em certos granitos; em pegmatitos e aplitos; também associada a depósitos de cobre pórfiro. Comumente em depósitos de veios de alta temperatura associados com cassiterita, scheelita, volframita e fluorita. Também em depósitos metamórficos de contato, com silicatos de cálcio, scheelita e calcopirita.

São encontrados cristais excepcionalmente belos em Kingsgate, New South Wales, Austrália. Nos Estados Unidos, a molibdenita é encontrada em muitas localidades. Exemplos: Okanogan County, Washington, e Questa, Novo México. Também em vários pegmatitos em Ontário, Canadá. A maior parte do abstecimento mundial provém de Climax, Colorado, onde a molibdenita ocorre em pequenos veios de quartzo em granito silicificado com fluorita e topázio. Muito molibdênio é produzido em Bingham Canyon, Utah, como um subproduto da mineração de cobre.

Uso. O minério principal de molibdênio.

Nome. O nome *molibdenita* vem da palavra grega *molybdos*, que significa *chumbo*.*

COBALTITA–CoAsS

Cristalografia. Ortorrômbico; *mm*2. Pseudoisométrico, com formas que se aparecem isométricas, quer dizer, cubos e piritoedros com as faces estriadas como na pirita. Também granular.

$Pca2_1$; $a = 5{,}58$; $b = 5{,}58$; $c = 5{,}58$ Å; $Z = 4$. *ds*: 2,77(8); 2,49(10); 2,27(9); 1,680(10); 1,490(8).

Propriedades físicas. *Clivagem* perfeita, pseudocúbica. Quebradiça. **D** $5\frac{1}{2}$. **d** 6,33. *Brilho* metálico. *Cor* branco da prata, tendendo para o vermelho. *Traço* preto acinzentado.

Composição e estrutura. Normalmente contém considerável Fe (máximo aproximadamente 10%), e quantidades menores de Ni. A *gersdorffita*, NiAsS, e a cobaltita formam uma série de solução sólida completa, mas composições intermediárias são raras. A estrutura da cobaltita é relativamente fechada em relação à da pirita (Fig. 15.8a), na qual metade dos pares de S_2 é substituída por As. Tal substituição causa uma diminuição da simetria da estrutura da cobaltita, quando comparada à da pirita. A cobaltita natural tem uma distribuição um pouco desordenada de As e de S na estrutura.

Características diagnósticas. Embora sob a forma de cristal a cobaltita se pareça com a pirita, pode se distinguir pela sua cor de prata e clivagem.

Ocorrência. A cobaltita é geralmente encontrada em depósitos de alta temperatura, como disseminação em rochas metamórficas, ou em depósitos de veio com outros minerais de cobalto e de níquel. Ocorrências notáveis de cobaltita estão em Tunaberg, Suécia, e Cobalt, Ontário. Hoje, o maior produtor de cobalto é a República Democrática do Congo, onde minérios oxidados de cobalto e de cobre estão associados.

Uso. Um minério de cobalto.

Nome. Em alusão à sua química.

ARSENOPIRITA–FeAsS IV

Cristalografia. Monoclínico; $2/m$, pseudo-ortorrômbico. Cristais são comumente prismáticos, alongados em *c* e menos comumente em *b* (Fig. 15.38). Maclas em {100} e {001} produzem cristais pseudo-ortorrômbicos; em {110} maclas de contato ou de penetração; podendo ser repetidas, como na marcassita.

$P2_1$; $a = 5{,}74$; $b = 5{,}67$; $c = 5{,}78$ Å; $\beta = 112°17'$; $Z = 4$. *ds*: 2,68(10); 2,44(9); 2,418(9); 2,412(9); 1,814(9).

Propriedades físicas. *Clivagem* pobre {101}. **D** $5\frac{1}{2}$ - 6. **d** 6,07. *Brilho* metálico. *Cor* branco da prata. *Traço* preto. Opaca.

Composição e estrutura. Próximo de FeAsS, com alguma variação em As e conteúdos de S, que variam de $FeAs_{0,9}S_{1,1}$ a $FeAs_{1,1}S_{0,9}$. O cobalto pode substituir parte do Fe e uma série se estende ao glaucodoto, (Co,Fe)AsS. A estrutura da arsenopirita é derivada do tipo da estrutura da marcassita (ver Fig. 15.8b), na qual metade do S é substituída por As.

Características diagnósticas. Distinguida da marcassita por sua cor prateada. Sua forma cristalina distingue-a da skutterudita.

Ocorrência. A arsenopirita é o mais comum dos minerais de arsênio. Ocorre com os minérios de estanho e de tungstênio nos depositos hidrotermais de alta temperatura, associada com os minérios de prata, cobre, galena, esfalerita, pirita e calcopirita. Frequentemente associada com ouro. Encontrada geralmente em quantidade escassa em pegmatitos, em depósitos metamórficos de contato, disseminada em calcários cristalinos.

A arsenopirita é um mineral muito difundido, e é encontrada em grande abundância em muitas localidades, como em Freiberg e Munzig, Saxônia, Alemanha; com minérios de estanho na Cornualha, Inglaterra; em Tavistock, Devonshire; em vários lugares na Bolívia. Nos Estados Unidos, está associada com ouro em Lead, Dakota do Sul. Grandes quantidades ocorrem em Deloro, Ontário.

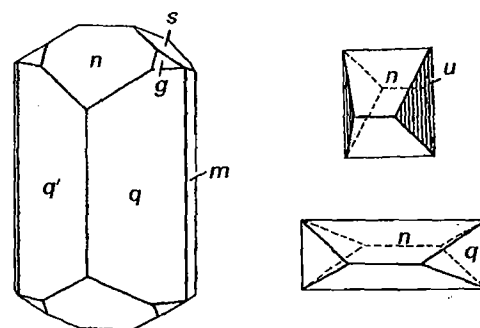



FIGURA 15.38 Cristais de arsenopirita.

* N. de R.T.: Por sua aparência.

Uso. A fonte principal de arsênio. A maior parte do arsênio produzido é recuperada na forma do óxido, como um subproduto na fusão de minérios ricos em arsênio de cobre, ouro, chumbo e prata. O arsênio metálico é usado em algumas ligas, particularmente, no chumbo de caça. O arsênio é usado principalmente, no entanto, na forma de arsênio branco ou óxido arsenioso, em medicamentos, inseticidas, preservativos, pigmentos e vidro. Sulfetos de arsênio são usados em tintas e fogos de artifício.

Nome. Arsenopirita é uma contração da antiga denominação *piritas arsenicais.*

SKUTTERUDITA-$CoAs_{2-3}$

Cristalografia. Isométrico; $2/m\bar{3}$. As formas cristalinas comuns são o cubo e o octaedro, mais raramente o dodecaedro e o piritoedro. Geralmente compacta a granular.

$Im3$; a = 8,21 - 8,29 Å; Z = 8; *ds*: 2,61(10); 2,20(8); 1,841(9); 1,681(7); 1,616(9).

Propriedades físicas. **D** $5\frac{1}{2}$ - 6. **d** 6,5 ± 0,4. Quebradiça. *Brilho* metálico. *Cor* branco do estanho a cinza da prata. *Traço* preto. Opaca.

Composição e estrutura. Essencialmente (Co,Ni)As_3, mas Fe geralmente substitui algum Ni ou Co. As variedades ricas em níquel são chamadas *níquelskutterudita*, (Ni,Co)As_3. Uma característica notável da estrutura da skutterudita é o agrupamento quadrangular de As como As_4. A cela unitária contém 8(Co + Ni) átomos e seis grupos As_4 conduzindo à fórmula (Co,Ni)As_3. *Esmaltita*, (Co,Ni)As_{3-x}, e *cloantita*, (Co,Ni)As_{3-x} (com x = 0,5 – 1,0) têm estruturas semelhantes a da skutterudita, mas uma deficiência em As.

Características diagnósticas. *Cor* branco do chumbo a cinza da prata. Testes químicos podem ser necessários para identificação.

Ocorrência. A skutterudita é geralmente encontrada com a cobaltita e a nicolita em veios formados a temperatura moderada. A prata nativa, o bismuto, a arsenopirita e a calcita também estão associadas, comumente, a ela.

Localidades notáveis são: Skutterud, Noruega; Annaberg e Schneeberg, Saxônia, Alemanha, e Cobalt, Ontário, onde a skutterudita está associada com minérios de prata. Material bem cristalizado é encontrado perto de Bou Azzer, Marrocos.

Uso. Minério de cobalto e níquel. O cobalto é usado principalmente em ligas para fabricação de imãs permanentes e aço para ferramenta de alta velocidade. O óxido de cobalto é usado como pigmento azul em cerâmica e artigos de vidro.

Nome. O nome skutterudita provém da localidade de Skutterud, Noruega.

Espécies semelhantes. A *lineíta*, Co_3S_4, associada com minerais de cobalto e de níquel.

SULFOSSAIS

Enargita-Cu_3AsS_4

Cristalografia. Ortorrômbico; *mm*2. Cristais alongados paralelamente a *c* e estriados verticalmente, também tabular paralelo a {001}. Colunar, laminada, maciça.

$Pnm2_1$; a = 6,41; b = 7,42; c = 6,15 Å; Z = 2. *ds*: 3,22(10); 2,87(8); 1,859(9); 1,731(6); 1,590(5).

Propriedades físicas. *Clivagem* {110} perfeita, {100} e {010} distinta. **D** 3. **d** 4,45. *Brilho* metálico. *Cor* e *traço* preto acinzentado a preto ferro. Opaca.

Composição e estrutura. Em Cu_3AsS_4: Cu 48,3%; As 19,1%; S 32,6%. O Sb substitui o As em até 6% de peso, e algum Fe e Zn estão geralmente presentes. A estrutura da enargita pode ser considerada como derivada da estrutura da wurtzita (Fig. 15.9), na qual $\frac{3}{4}$ de Zn são substituídos por Cu e $\frac{1}{4}$ de Zn por As. Em termos químicos, Zn_4S_4 se torna Cu_3AsS_4. O polimorfo de baixa temperatura da Cu_3AsS_4 (estável abaixo de 320°C) é a *luzonita*, com uma estrutura tetragonal ($I\bar{4}m$). A *famatinita*, Cu_3SbS_4, é o análogo de antimônio da enargita, e é isoestrutural com a luzonita. Existe uma solução sólida extensa entre famatinita para luzonita e famatinita para enargita.

Características diagnósticas. Caracterizada por sua cor e clivagem. Distinguida da estibinita por teste para Cu.

Ocorrência. A enargita é um mineral comparativamente raro, encontrada em veios e depósitos de substituição, formada a temperaturas moderadas, associada com pirita, esfalerita, bornita, galena, tetraedrita, covellita e calcocita.

Localidades notáveis: Morococha, Quiruvilca e Cerro de Pasco, Peru; também no Chile e Argentina; Ilha de Luzon, Filipinas. Nos Estados Unidos, era um importante mineral minério em Butte, Montana, e, em menor escala, no distrito de Tintic, Utah. Ocorre nas minas de prata das Montanhas de San Juan, Colorado.

Uso. Um minério de cobre.

Nome. Da palavra grega *enarges*, que significa *distinto*, em alusão à clivagem.

Pirargirita-Ag_3SbS_3, Proustita-Ag_3AsS_3

Estes minerais são conhecidos como *pratas-rubi* e, em determinados lugares, são minérios importantes. Eles são isoestruturais com formas cristalinas, propriedades físicas e ocorrências semelhantes, mas há uma solução sólida pequena entre eles. Cristais prismáticos hexagonais (3*m*), de um vermelho-rubi, são atraentes espécimes minerais.

Tetraedrita-$Cu_{12}Sb_4S_{13}$, Tennantita-$Cu_{12}As_4S_{13}$

Estes dois minerais isoestruturais formam uma série de solução sólida completa. Eles são tão semelhantes que é impossível distingui-los pela inspeção cristalográfica e pelas propriedades físicas. Eles são isométricos, $\bar{4}3m$ e frequentemente ocorrem

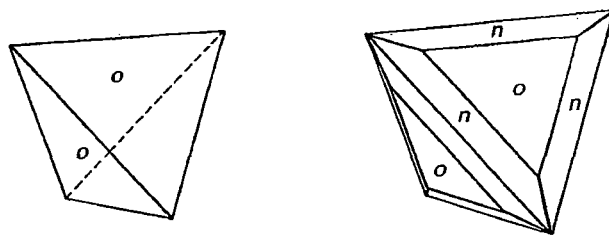



FIGURA 15.39 Cristais de tetraedrita.

em cristais tetraédricos (Fig. 15.39). Fe, Zn e, menos comumente, Ag, Pb e Hg, podem substituir o Cu. A variedade argentífera, *freibergita*, pode conter 18% de Ag e, assim, torna-se um minério de prata.

Referências e leituras adicionais

Anthony, J. W., R. A. Bideaux, K. W. Bladh, and M. C. Nichols. 1990. *Handbook of mineralogy.* Vol. 1, *Elements, sulfetos, sulfosalts.* Mineral Data Publications, Tucson, Arizona.

Blackburn, W. H., and W. H. Dennen. 1997. Encyclopedia of mineral names. *The Canadian Mineralogist*, Special publication 1.

Bragg, L., and G. F. Claringbull. 1965. *Crystal structures of minerals.* G. Bell and Sons, Ltd. London.

Cabri, L. J. 1972. The mineralogy of the platinum-group elements. *Minerals Science and Engineering* 4: 3–29.

Deer, W. A., R. A. Howie, and J. Zussman. 1962. *Rock forming minerals.* Vol. 5: *Non-silicatos.* Wiley: New York.

———. 1992. *An introduction to the rock forming minerals.* 2nd ed. Wiley: New York.

Gaines, R. B., H. W. C. Skinner e. E. Foord, B. Mason, and A. Rosenzweig. 1997. *Dana's new mineralogy.* Wiley: New York.

Gilbert, J. M., and C. F. Park. Jr. 1986. *The geology of ore deposits.* W. J. Freeman and Co., New York.

Harlow, G. E. 1998. *The nature of diamonds.* Cambridge University Press, Cambridge england.

Mandarino, J. A., and M. E. Back. 2004. *Fleischer's glossary of mineral species.* The Mineralogical Record Inc., Tucson, Arizona.

Nickel e. H., and M. C. Nichols. 1991. *Mineral reference manual.* Van Nostrand Reinhold: New York.

Palache, C., H. Berman, and C. Frondel. 1944. *The system of mineralogy.* 7th ed. Vol. 1, *Elements, sulfetos, sulfosalts, oxides.* Wiley: New York.

Strunz, H., and Nickel e. H. 2001. *Strunz Mineralogical Tables.* 9th ed E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart.

Sulfeto mineralogy. 1974 *Reviews in Mineralogy.* Vol. 1. Mineralogical Society of America. Washington, D.C.

Vaughan, D. J., and J. R. Craig. 1978. *Mineral chemistry of metal sulfetos.* Cambridge University Press: New York.

Wilks, J., and E. Wilks. 1991. *Properties and applications of diamond.* Butterworth-Heinemann Ltd.: Oxford.

Wilson, W. E. 1982. The gold-containing minerals: A review. *Mineralogical Record* 13: 389–400.

Recursos da Web

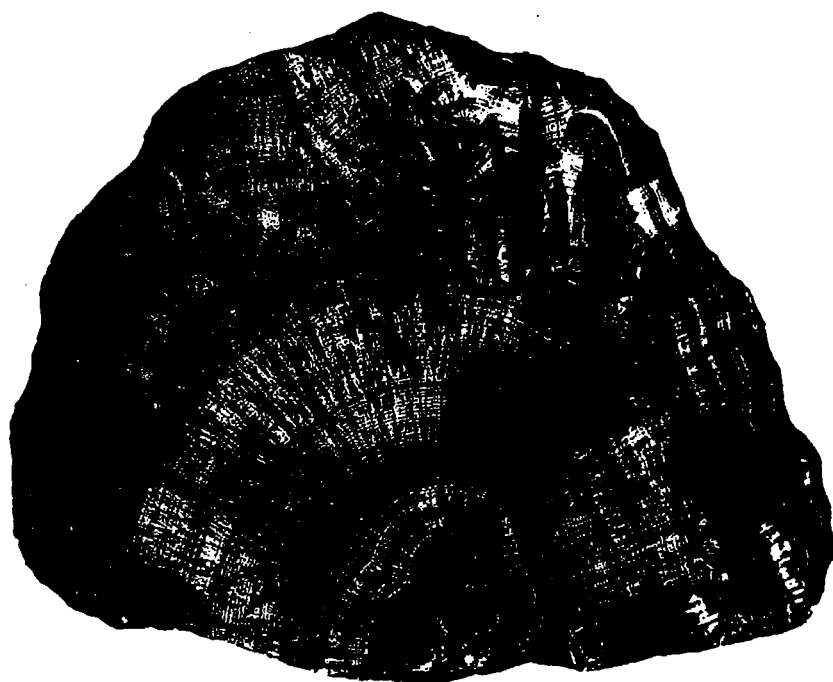
http://webmineral.com/strunz.shtml

http://webmineral.com

http:/www.mindat.org

http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity for the *U. S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries*, January 2005.

CAPÍTULO

Química dos Cristais e Descrições Sistemáticas de Óxidos, Hidróxidos e Halogenetos 16

Goethita, αFeO(OH), com uma textura fibrorradiada. De uma mina de minério de ferro próximo de Negaunce, Michigan (Museu de Mineralogia de Harvard).

Este capítulo fornece uma visão da cristaloquímica dos óxidos, hidróxidos e halogenetos* mais comuns e/ou importantes. Seguem-se as suas descrições sistemáticas. Há 411 óxidos e hidróxidos e 150 halogenetos conhecidos. Destes, 16 óxidos, 6 hidróxidos e 6 sais são descritos em detalhe. Óxidos são caracterizados pelo oxigênio como ânion, hidróxidos pelas moléculas de $(OH)^-$ e halogenetos por um halogênio. Cada grupo inclui importantes minerais de minério.

Os *óxidos* são um grupo de minerais que são relativamente duros, densos e refratários e geralmente ocorrem como minerais acessórios em rochas ígneas e metamórficas e como resistentes grãos detríticos em sedimentos. Os *hidróxidos* tendem a ter dureza e densidade inferiores e são predominantemente encontrados como produtos de alteração secundária ou intemperismo. Os *halogenetos* compreendem aproximadamente 150 minerais quimicamente relacionados com diversos tipos de estruturas e de diversas origens geológicas.

* N. de R.T.: Denominação preferível a haletos aloides, sais aloides, halógenos, halogênios e sais halogênios, usados por outros autores.

Cristaloquímica dos óxidos

Os minerais de óxidos incluem aqueles compostos naturais no qual o oxigênio está combinado com um ou mais metais. Eles são agrupados como óxidos simples e óxidos múltiplos. Os

óxidos simples, compostos por um metal e oxigênio, são de vários tipos com diferentes relações *X*:O (a relação do metal para o oxigênio) como X_2O, *X*O, X_2O_3. Embora não descritos nas páginas seguintes, o gelo, H_2O (ver Fig. 3.26d e também a ilustração das estruturas no início do Capítulo 3), é um óxido simples do tipo X_2O, onde o hidrogênio é o cátion. O mais comum de todos os óxidos, Si_2O, não é considerado aqui, mas é tratado nos Capítulos 18 e 19 com os silicatos por ser a estrutura do quartzo e dos seus polimorfos mais intimamente relacionada às de outros compostos Si-O. Os óxidos múltiplos, XY_2O_4, têm duas posições para átomos de metais não equivalentes (*A* e *B*). Dentro da classe dos óxidos, há muitos minerais de importância econômica. Estes incluem os minérios de ferro (hematita, magnetita e goethita), cromo (cromita), manganês (pirolusita), bem como manganita e romanechita, estanho (cassiterita) e urânio (uraninita).

Os tipos de ligações nas estruturas dos óxidos são em geral fortemente iônicos, em comparação com as ligações iônicas, covalentes e também metálicas das estruturas dos sulfetos. Uma das primeiras determinações de estruturas foi registrada por Sir Lawrence Bragg em 1916, quando mostrou que na cuprita, Cu_2O, os átomos de oxigênio estavam posicionados nos cantos e no centro dos grupos tetraédricos. Os átomos de Cu jazem na porção intermediária entre os oxigênios (ver Fig. 16.1) dentro dos grupos tetraédricos. As estruturas dos óxidos minerais que serão discutidas nesta seção estão listadas na tabela abaixo.

Tipos X_2O e *X*O			
Cuprita	Cu_2O		
Periclásio	MgO		
Zincita	ZnO		
Tipo X_2O_3		**Tipo XY_2O_4**	
Grupo da Hematita		Grupo do Espinélio	
Coríndon	Al_2O_3	Espinélio	$MgAl_2O_4$
Hematita	Fe_2O_3	Gahnita	$ZnAl_2O_4$
Ilmenita	$FeTiO_3$	Magnetita	Fe_3O_4
		Franklinita	(Zn,Fe,Mn)-$(Fe,Mn)_2O_4$
		Cromita	$FeCr_2O_4$
Tipo XO_2 (excluindo SiO_2)			
Grupo do Rutilo			
Rutilo	TiO_2	Crisoberilo	$BeAl_2O_4$
Pirolusita	MnO_2	Ferrocolumbita	(Fe,Mn)-$(Nb,Ta)_2O_6$
Cassiterita	SnO_2		
Uraninita	UO_2		

As estruturas do *grupo da hematita* são baseadas no empacotamento hexagonal e compacto do oxigênio com os cátions em coordenação octaédrica entre eles (ver Fig. 16.2a

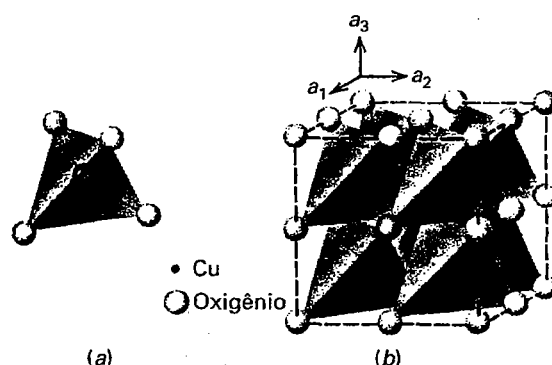



FIGURA 16.1 Estrutura da cuprita. (a) Átomos de oxigênio nos cantos e no centro do grupo tetraédrico; Cu intermediário entre dois oxigênios. (b) Oxigênios num retículo cúbico, como mostrado na representação poliédrica da estrutura da cuprita.

bem como as várias animações do coríndon, Al_2O_3, estrutura no módulo III do CD-ROM sob o título de "Three-dimensional Order: Space Group Elements in Structures"). Como pode ser visto na projeção basal desta estrutura, somente $\frac{2}{3}$ dos espaços octaédricos são ocupados pelo Fe^{+3} ou Al^{+3}. A presença de $\frac{1}{3}$ dos octaedros de oxigênio sem os íons de Al^{+3} ou Fe^{+3} centrais está relacionada com a valência eletrostática (v.e.) ou a força das ligações Al^{+3}–O^{-2} e Fe^{+3}–O^{-2}. Devido ao Al^{+2} ser rodeado por seis oxigênios, a v.e. da cada uma das ligações Al–O $= \frac{1}{2}$. Cada oxigênio é dividido entre quatro octaedros, o que significa que quatro ligações de v.e. $= \frac{1}{2}$ podem irradiar-se de uma posição do oxigênio. No plano (001), como na Fig. 16.2a, isto permite somente *duas* ligações Al–O de cada oxigênio, como apresentado pela geometria de dois octaedros dividindo um oxigênio do canto. Uma seção vertical através da estrutura do coríndon (ou hematita) (Fig. 16.2b) mostra o arranjo dos íons Al^{+3} (ou Fe^{+3}) e também dos cátions omitidos. No empilhamento vertical dos octaedros, cada octaedro compartilha uma face entre duas camadas adjacentes. Os cátions, Al^{+3} ou Fe^{+3}, dentro do octaedro que divide as faces tenderão a se afastarem da face compartilhada devido às forças repulsivas entre eles. As estruturas do coríndon e da hematita apresentam grupo espacial $R\bar{3}m$. A estrutura da ilmenita, onde o Fe e o Ti estão arranjados em camadas alternadas Fe–O e Ti–O (Fig. 16.2c), tem uma simetria inferior (grupo espacial $R\bar{3}$), porque há uma substituição ordenada do Fe e do Ti pelo Al^{+3} (como no coríndon) ou Fe^{+3} (como na hematita).

A estrutura do periclásio, MgO, é idêntica a do NaCl com o grupo espacial cúbico $Fm\bar{3}m$. Numa seção paralela a {111}, esta estrutura parece semelhante (ver Fig.16.3) àquela dos membros do *grupo da hematita*. Nesta seção, uma "camada" do octaedro é totalmente preenchida. Com Mg em coordenação 6, a v.e. de cada uma das ligações Mg–O é $\frac{1}{3}$. Isto permite que as seis ligações, cada uma com v.e. $= \frac{1}{3}$, irradiem-se de cada oxigênio da estrutura. Cada oxigênio é dividido entre seis oc-

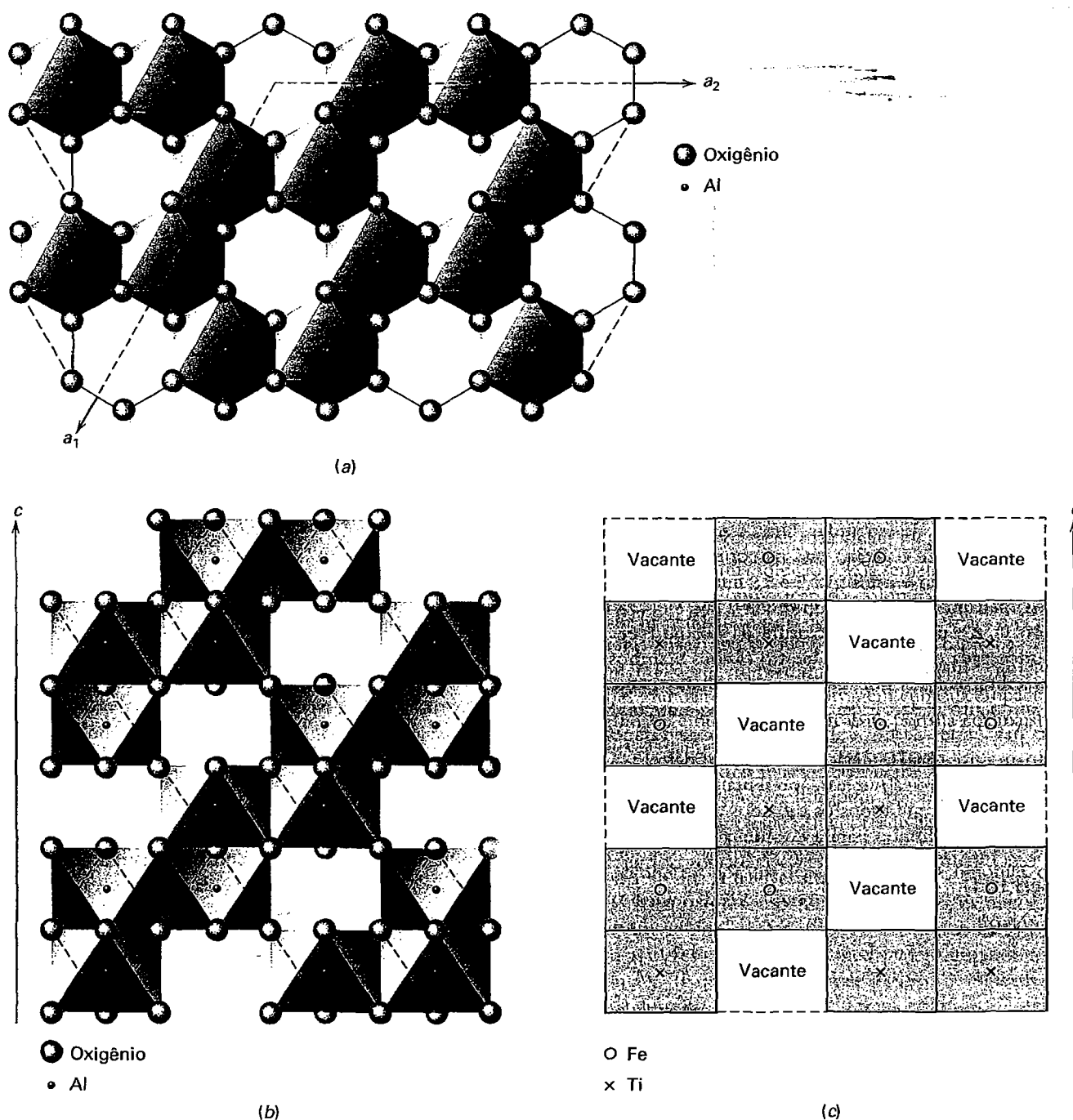



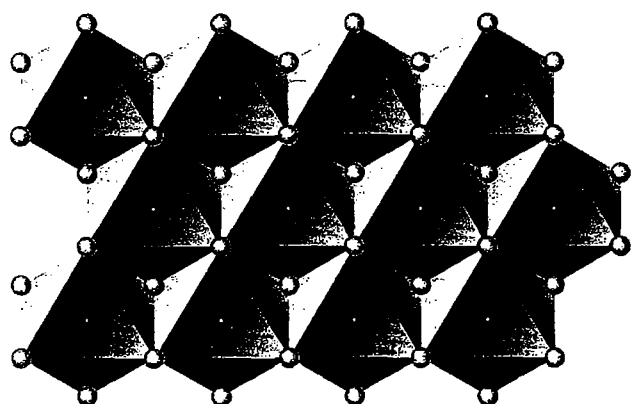
FIGURA 16.2 Estruturas do grupo da hematita. (a) Camada basal do octaedro no coríndon, Al_2O_3, ou hematita, Fe_2O_3, com um octaedro vazio para cada dois octaedros com Al ou Fe^{+3} na porção central. (b) Seção vertical através da estrutura do coríndon mostrando os locais de preenchimento ou de vacância no octaedro. (c) Seção vertical esquemática através da estrutura da ilmenita. Esta representação é a mesma da Fig. 16.2b com as posições do oxigênio e os contornos do octaedro eliminados; somente as posições dos cátions são apresentadas.

Oxigênio
Mg

FIGURA 16.3 Estrutura do periclásio, MgO, como observada paralelamente a (111). Comparar esta com a Fig. 16.2a, bem como com a Fig. 16.7, da brucita.

taedros de Mg–O, e não exatamente entre os quatro octaedros Al–O (ou Fe–O), como nas estruturas do *grupo da hematita*. A estrutura do tipo Mg–O, contudo, não mostra vacâncias de cátions.

As estruturas de óxidos do tipo XO_2 são consideradas dentro de dois tipos de estruturas. Uma é a estrutura tipificada pelo *rutilo*, onde o cátion está na coordenação 6 com o oxigênio. A relação entre os raios, R_X:R_O, nesta estrutura está aproximadamente entre os limites de 0,732 e 0,414 (ver Tabela 16.1). A outra tem a estrutura da *fluorita* (ver Fig. 16.11), onde cada oxigênio tem quatro cátions vizinhos arranjados sobre os ápices de um tetraedro mais ou menos regular, enquanto cada cátion tem oito oxigênios circundando-o nas arestas de um cubo. Os óxidos de valência 4 como do urânio, tório e cério, de interesse devido a sua conexão com a química nuclear, apresentam esta estrutura. Em geral, espera-se que todos os dióxidos com relações de raios próximos dos limites para a coordenação 8 (0,732–1) tenham esta estrutura e sejam hexaoctaédricos isométricos (ver Tabela 16.1).

TABELA 16.1 Relações dos raios nos óxidos de tipo XO_2 ($R_{oxigênio}$ = 1,36 Å)

R_x	[N.C]	R_x/R_o	Íon	Mineral	Tipo de estrutura
0,53	[6]	0,39	Mn^{+4}	Pirolusita	Rutilo
0,61	[6]	0,45	Ti^{+4}	Rutilo	Rutilo
0,69	[6]	0,51	Sn^{+4}	Cassiterita	Rutilo
0,97	[8]	0,71	Ce^{+4}	Cerianita	Fluorita
1,00	[8]	0,74	U^{+4}	Uraninita	Fluorita
1,05	[8]	0,77	Th^{+4}	Torianita	Fluorita

Os membros do *grupo do rutilo* são isoestruturais com grupo espacial $P4_2/mnm$. (O rutilo tem dois polimorfos, anatásio e brookita, com pequenas diferenças estruturais.) Na estrutura do rutilo (ver Figs. 16.4 e 4.21), Ti^{+4} está localizado no centro do octaedro de oxigênios, as arestas dos quais são formadas por cadeias paralelas ao eixo *c*. Estas cadeias têm ligações cruzadas pelo compartilhamento de cantos do octaedro (ver Fig. 16.4b). Cada oxigênio está unido

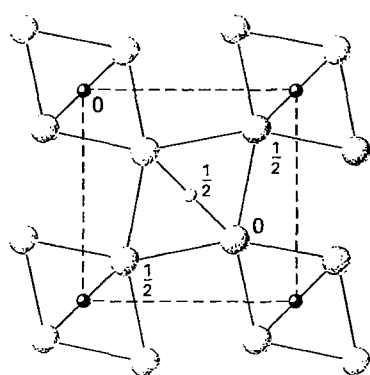
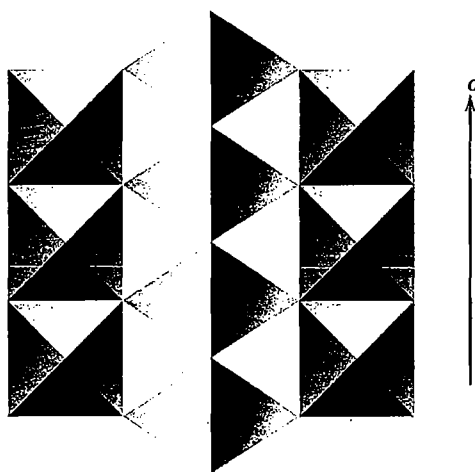
c

(*b*)

FIGURA 16.4 Estrutura do rutilo. (a) projeção em (001) mostrando localização dos átomos de Ti e O e contorno de cada cela unitária (linhas tracejadas). (b) projeção em (110) mostrando cadeias de octaedros paralelos a *c*. Comparar estas ilustrações com Fig. 4.21.

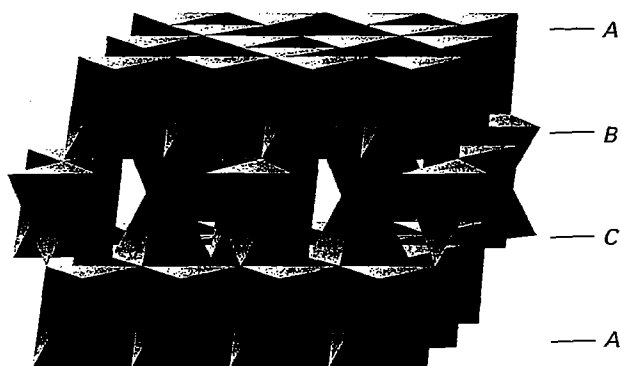



FIGURA 16.5 A estrutura (AB_2O_4) do espinélio ($F4_1/d\bar{3}2/m = Fd3m$) com camadas de poliedros octaédricos e octaédricos-tetraédricos alternando-se paralelamente a {110}, com base em um empacotamento cúbico. (De Waychunas, G.A., 1991. Crystal chemistry of oxides and hydroxides. *Oxide minerals. Reviews in Mineralogy* 25. Mineralogical Society of America, Washington, D.C.)

FIGURA 16.6 Um camada de oxigênio na estrutura do espinélio, projetada contra o plano (111). Ver Fig. 16.5 para a posição destes planos na estrutura. Os círculos largos são oxigênios em empacotamento cúbico aproximado. As camadas de cátions em ambos os lados da camada de oxigênio também são apresentadas. (Redesenhado a partir de Lindsley, D.H. 1976. The crystal chemistry and structure of oxide minerals as exemplified by the Fe-Ti oxides. *Oxide Minerals, Reviews in Mineralogy 3.* Mineralogical Society of America, Washington, D.C.)

a três íons de titânio e a v.e. de cada uma das ligações = $\frac{2}{3}$. O hábito prismático dos minerais do grupo do rutilo é um reflexo do arranjo octaédrico da cadeia.

Os minerais do ***grupo do espinélio***, com a fórmula geral XY_2O_4, têm por base o arranjo dos oxigênios num empacotamento aproximadamente cúbico segundo planos (111) da estrutura (ver Fig. 16.5). Muitos membros finais estão relacionados na Tabela 16.2. Os cátions que são intersticiais ao arcabouço do oxigênio estão em poliedros com coordenação octaédrica e tetraédrica em relação ao oxigênio. Na cela unitária do espinélio, com comprimento de aresta de aproximadamente 8, há 32 posições octaédricas e 64 tetraédricas possíveis; destas, 16 posições octaédricas e 8 tetraédricas são ocupadas pelos cátions. Octaedros ocupados são unidos ao longo das arestas para formar fileiras e planos paralelos a {111} da estrutura e os tetraedros ocupados, com seus ápices ao longo dos 3 eixos, fornecem ligações cruzadas entre as camadas de octaedros (ver Fig. 16.5). Uma visão em plano da camada de oxigênio paralela a (111), e sua coordenação com os cátions, é apresentada na Fig. 16.6.

A fórmula química geral do grupo do espinélio é XY_2O_4 (ou $X_8Y_{16}O_{32}$ por cela unitária), onde X e Y são cátions variados com valências variáveis. Na magnetita, $X = Fe^{+2}$ e $Y = Fe^{+3}$, enquanto no ulvoespinélio, $X = Ti^{+4}$, e $Y = Fe^{+2}$. Há dois tipos de estruturas para o espinélio, chamadas estruturas "espinélio normal" e "espinélio invertido". Na estrutura normal do espinélio, os oito cátions X ocupam as oito posições tetraédricas e os cátions Y ocupam as dezesseis posições octaédricas, originando a fórmula $X_8Y_{16}O_{32}$ (a qual é equivalente a XY_2O_4). Na estrutura inversa do espinélio, oito dos dezesseis cátions Y ocupam as oito posições tetraédricas, resultando na fórmula $Y(YX)O_4$ (ver Tabela 16.2). A maioria dos espinélios naturais apresenta distribuição dos cátions entre os tipos de estruturas normal e inversa.

TABELA 16.2 Membros finais do grupo do espinélio (XY_2O_4)

Estrutura normal do espinélio		Estrutura inversa do espinélio	
Espinélio	$MgAl^{+3}_2O_4$	Magnetita	$Fe^{+3}(Fe^{+2}Fe^{+3})O_4$
Hercinita	$FeAl^{+3}_2O_4$	Magnesioferrita	$Fe^{+3}(Fe^{+2}Fe^{+3})O_4$
Gahnita	$ZnAl^{+3}_2O_4$	Jacobsita	$Fe^{+3}(Fe^{+2}Fe^{+3})O_4$
Galaxita	$MnAl^{+3}_2O_4$	Ulvoespinélio	$Fe^{+3}(Fe^{+2}Ti^{+4})O_4$
Franklinita	$ZnFe^{+3}_2O_4$		
Cromita	$Fe^{+2}Cr^{+3}_2O_4$		
Magnesiocromita	$Mg^{+2}Cr^{+3}_2O_4$		

A coordenação poliédrica sobre os vários cátions no espinélio não é o que pode ser predito com base nas dimensões iônicas dos cátions. Devido ao Mg^{+2} ser maior que o Al^{+3}, espera-se que Mg ocorra em coordenação octaédrica e Al em coordenação tetraédrica com o oxigênio. Na estrutura normal do espinélio, contudo, os conceitos gerais da relação dos raios não se aplicam. Preferencialmente, o cátion maior está no menor poliedro e vice-versa. Energias do campo de estabilização do cristal (Capítulo 10) são a causa deste desvio.

A estrutura do espinélio tem um esquema de coordenação semelhante àquele dos silicatos da série da olivina (discutida no Capítulo 18). A composição dos membros da série forsterita-faialita com uma solução sólida total de Mg_2SiO_4 a Fe_2SiO_4 pode ser representada como $X^{+2}_2Y^{+4}O_4$. Embora isto não seja o mesmo que $X^{+2}Y^{+3}_2O_4$ no espinélio, a carga total de cátions é idêntica. A estrutura do espinélio é, contudo, aproximadamente 12% mais densa do que a estrutura da olivina para a mesma composição. Esta observação tem levado petrólogos a sugerir que a olivina, que se imagina muito abundante no manto, é convertida em estruturas do tipo espinélio a grandes profundidades. Dois dos polimorfos de alta pressão da olivina são conhecidos como *ringwoodita* e *wadsleíta*, respectivamente. Em 1969, uma olivina, *ringwoodite*, de um meteorito rochoso, foi encontrada com a estrutura do espinélio. Esta mesma composição da olivina $(Fe_{0,7}Mg_{0,3})_2SiO_4$ foi previamente sintetizada como um espinélio no laboratório de A. E. Ringwood, Australian National University, Canberra, Austrália.

FIGURA 16.7 Estrutura da *brucita*, composta de camadas paralelas de Mg^{+2} em coordenação octaédrica com $(OH)^-$. Grande espaçamento ao longo do eixo *c* é causado pela fraca ligação entre as camadas adjacentes.

Cristaloquímica dos hidróxidos

Os minerais de hidróxidos considerados nesta seção são:

Brucita	$Mg(OH)_2$
Manganita	$MnO(OH)$
Romanechita	$(Ba,H_2O)_2(Mn^{+4}, Mn^{+3})_5O_{10}$
Grupo da Goethita	
Diásporo	$\alpha AlO(OH)$
Goethita	$\alpha FeO(OH)$
Bauxita–mistura de diásporo, gibbsita e boehmita.	

Todos os minerais deste grupo são caracterizados pela presença do grupo hidroxila $(OH)^-$, ou moléculas de H_2O. Os grupos $(OH)^-$ fazem com que as forças da ligação nestas estruturas geralmente sejam muito mais fracas do que nos óxidos.

A estrutura da *brucita* (ver Fig. 16.7) consiste em Mg^{+3} em coordenação octaédrica com o $(OH)^-$, com o octaedro dividindo arestas para formar uma camada. Devido a cada grupo $(OH)^-$ ser compartilhado por três octaedros adjacentes, as forças da ligação Mg^{+2} com $(OH)^-$ tem uma v.e.=⅓. Com três destas ligações ($3 \times \frac{1}{3} = 1$), o grupo $(OH)^-$ é neutralizado. Por esta razão, as camadas na estrutura da brucita são mantidas juntas somente por ligações fracas (comparar Fig. 16.7 com 16.3). A estrutura da *gibbsita*, $Al(OH)_3$, é semelhante àquela da brucita, exceto que, por causa das condições de carga, $\frac{1}{3}$ das posições dos cátions na coordenação octaédrica estão vazios (ver Fig. 16.2a). A estrutura da camada basal do coríndon (como na Fig. 16.2) é estruturalmente equivalente às camadas de Al-OH da gibbsita. A estrutura tipo da brucita é referida como *trioctaédrica* (cada grupo $(OH)^-$ está circundado por três posições octaédricas ocupadas) e a estrutura do tipo da gibbsita como *dioctaédrica* (somente duas das três posições de íons em coordenação octaédrica estão preenchidas). Tais camadas dioctaédricas e trioctaédricas são essencialmente as unidades construtoras dos filossilicatos (ver página 486).

A estrutura do *diásporo* ($\alpha AlO(OH)$; grupo espacial *Pbnm*) é apresentada na Fig. 16.8. Oxigênio e grupos $(OH)^-$ são arranjados em um apertado empacotamento hexagonal com Al^{+3} em coordenação octaédrica entre eles. Um padrão semelhante a uma cadeia é produzido pelo octaedro $Al(O,OH)_6$ estendendo-se ao longo do eixo *c*. O octaedro em cada cadeia divide arestas, e as cadeias são unidas entre elas por oxigênios apicais adjacentes. *Goethita*, $\alpha FeO(OH)$, é isoestrutural com o diásporo. Ambas as composições, $AlO(OH)$ e $FeO(OH)$, ocorrem na natureza na forma de dois cristais, $\gamma AlO(OH)$, *boehmita*, e $\gamma FeO(OH)$, *lepidocrocita*, ambos com grupo espacial *Amam*. Eles mostram uma união um pouco diferente dos cátions de coordenação octaédrica em relação àqueles encontrados no diásporo ou na goethita como visto na Fig. 16.9 Os octaedros são unidos pelos seus ápices para formar cadeias; as cadeias, por sua vez, são unidas pelo compartilhamento das arestas octaédricas, o que resulta em camadas onduladas paralelamente a {010}. As camadas são fracamente unidas por

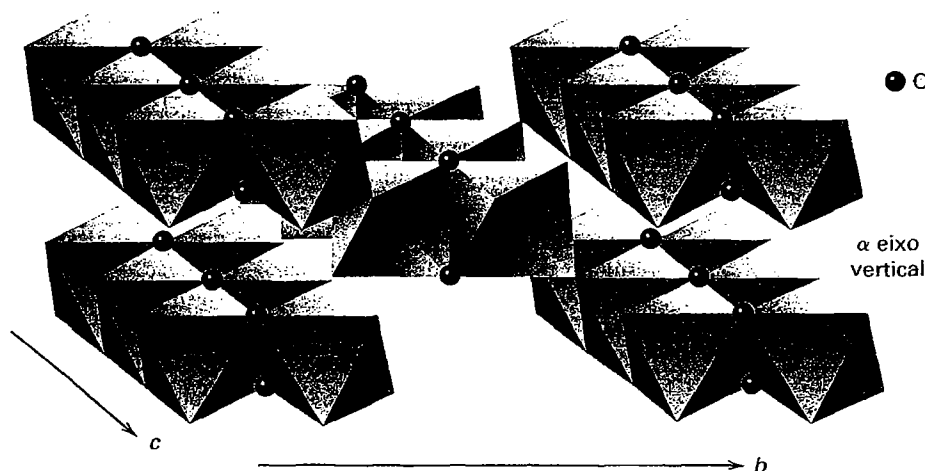



FIGURA 16.8 A estrutura do diásporo, αAlO(OH), e goethita, αFeO(OH). As cadeias duplas dos octaedros $Al_3(OH)_3$ ou $FeO_3(OH)_3$ correm paralelas ao eixo *c*. Somente grupos de (OH) são indicados; todos os ápices dos octaedros não marcados representam oxigênio.

ligações de oxigênio entre os pares de oxigênios. Tais ligações estão representadas como grupos $(OH)^-$ na Fig. 16.9.

Cristaloquímica dos halogenetos

A classe química dos halogenetos é caracterizada pelo domínio dos íons eletronegativos halógenos, Cl^-, Br^-, F^- e I^-. Estes íons são grandes, têm uma carga somente de −1 e são facilmente polarizados. Quando eles se combinam com cátions de baixa valência, relativamente grandes e fracamente polarizados, tanto os cátions como os ânions comportam-se quase como corpos perfeitamente esféricos. O empacotamento destas unidades esféricas permite estruturas com as mais altas simetrias possíveis (grupo de pontos $4/m\bar{3}2/m$).

A estrutura do NaCl, apresentada nas Figs. 16.10 e 4.17, foi pela primeira vez determinada por técnicas de difração de raios X por W.H. e W.L. Bragg em 1913. O arranjo dos íons na estrutura mostrou-se sem ambiguidade porque não existem moléculas na estrutura do NaCl. Cada cátion e cada ânion é circundado por seis vizinhos próximos na coordenação octaédrica. Muitos haletos do tipo *XZ* cristalizam com a estrutura do NaCl (ver Fig. 4.17): alguns exemplos minerais são *silvita*, KCl, *carobbiita*, KF, e *clorargirita*, AgCl. Alguns dos sulfetos *XZ* e óxidos que têm a estrutura tipo NaCl são a *galena*, PbS, *alabandita*, MnS, e *periclásio*, MgO.

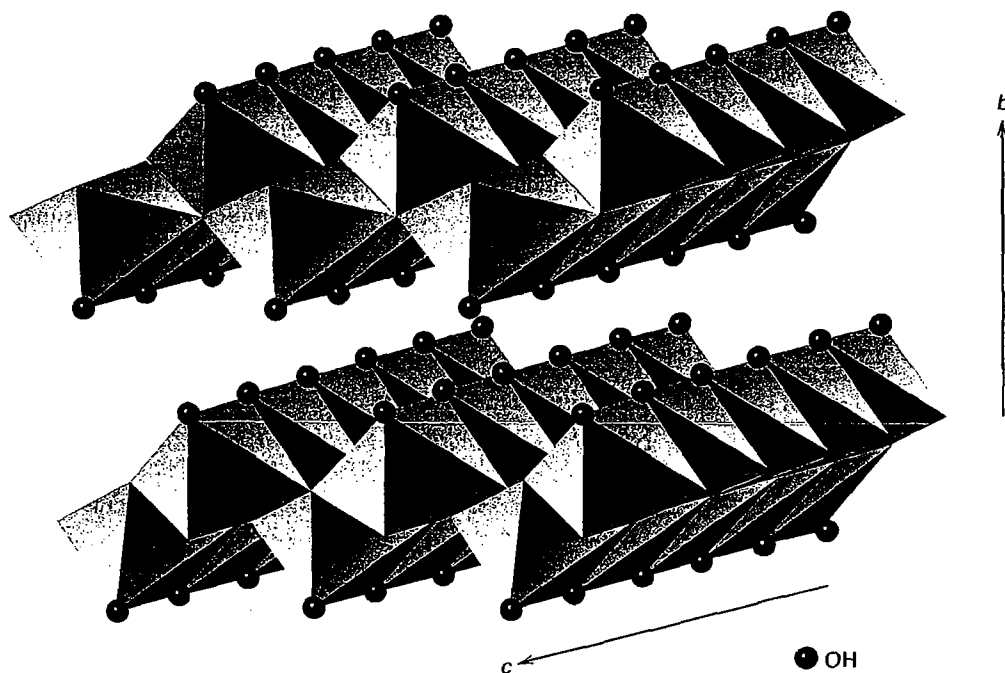



FIGURA 16.9 A estrutura da boehmita, γAlO(OH) e lepidocrocita, γFeO(OH), mostrando o arranjo dos octaedros $AlO_4(OH)_2$ ou $FeO_4(OH)_2$. As camadas onduladas são paralelas a (010). Somente grupos (OH) são indicados: todos os ápices não assinalados do octaedro representam oxigênio.

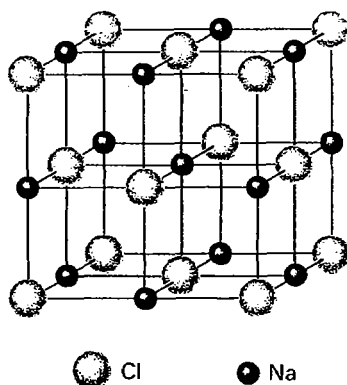



FIGURA 16.10 A estrutura da halita. Comparar esta ilustração com Fig. 4.17.

Diversos halógenos alcalinos, tais como CsCl, CsBr e CsI, nenhum dos quais ocorre naturalmente, não apresentam a estrutura tipo NaCl mas cristalizam com o arranjo geométrico de oito íons (coordenação cúbica) ao redor do cátion e do ânion. Esta estrutura é conhecida como tipo CsCl (ver Fig. 4.18). A relação de raio (*Rx*:*Rz*) é o fator primário na determinação de qual dos dois tipos de estruturas é adotado por um dado halogeneto alcalino do tipo *XZ*.

As estruturas de muitos dos halogenetos XZ_2 são idênticas àquela da fluorita, CaF_2 (ver Fig. 16.11), na qual os íons Ca^{+2} são arranjados nos vértices e centro das faces da cela unitária cúbica. Íons F^- tem coordenação tetraédrica com quatro Ca^{+2}. Cada Ca^{+2} é coordenado com oito F^-, os quais o circundam nos vértices do cubo. A relação de raio ($R_{Ca^{+2}}$:R_{F^-} = 0,752) permite uma coordenação oito para o Ca. Muitos óxidos, como a *uraninita*, UO_2, e *torianita*, ThO_2, têm uma estrutura do tipo fluorita.

Devido a fracas cargas eletroestáticas que são distribuídas sobre toda a superfície dos íons aproximadamente esféricos, os halogenetos são os exemplos mais perfeitos de ligações puramente iônicas. Todos os halogenetos isométricos têm dureza relativamente baixa e elevados a moderados pontos de fusão e também são maus condutores de calor e eletricidade no estado sólido. Qualquer condução de eletricidade que ocorre é por eletrólise – isto é, preferencialmente pelo transporte de cargas pelos íons do que pelos elétrons. Com o aumento da temperatura e os íons sendo liberados pela desordem térmica, a condutividade elétrica aumenta rapidamente, tornando-se excelente no estado pastoso. Métodos comerciais têm vantagem com esta condutividade na preparação do sódio e do cloro por eletrólise do cloreto de sódio pastoso.

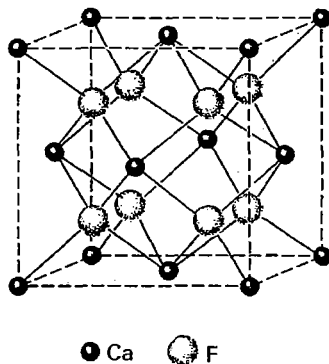



FIGURA 16.11 A estrutura da fluorita. Comparar esta ilustração com a Fig. 4.20.

Quando os íons halógenos são combinados com cátions menores e mais fortemente polarizados dos metais alcalinos, resultam estruturas de baixa simetria, e a ligação apresenta mais propriedades covalentes. Nestas estruturas, água ou hidroxila pode entrar como um constituinte essencial, como no mineral atacamita. Embora haja 150 espécies de halogenetos, somente seis serão consideradas em detalhe.

Descrições sistemáticas

ÓXIDOS

Cuprita – Cu_2O

Cristalografia. Isométrico; $4/m\bar{3}2/m$. Geralmente ocorre em cristais mostrando o cubo, o octaedro ou o dodecaedro, frequentemente em combinação (Fig. 16.12). Algumas vezes em cristais capilares alongados, conhecidos como "plush copper" ou *calcotriquita*.

Pn3m; *a*=4,27Å; *Z*=2. *ds*: 2,46(10), 2,13(6), 1,506(5), 1,284(4), 0,978(3).

Propriedades físicas. **D** $3\frac{1}{2}$–4. **d** 6,1. *Brilho* metálico-adamantino em variedades bem cristalizadas. *Cor* vermelha em vários tons; vermelho-rubi em cristais transparentes, chamado de "cobre rubi". *Risco* vermelho-acastanhado.

Composição e estrutura. Cu 88,8%, O 11,2%. Geralmente puro, mas o FeO pode estar presente como uma impureza. A estrutura, com base nos átomos de O nos vértices e centro dos núcleos tetraédricos, é apresentada em Fig. 16.1.

Características diagnósticas. Geralmente diferenciado por sua cor vermelha, e dos outros minerais vermelhos pela sua forma cristalina, brilho forte, risco e associação com a limonita.

Ocorrência. Cuprita é um mineral de cobre supergênico e localmente um importante minério de cobre. É encontrada na porção mais superior oxidada de veios de cobre, associada com a limonita e minerais de cobre secundários, como o cobre nativo, calcocita, malaquita, azurita e crisocola (ver Quadro 15.3).

Países dignos de nota onde a cuprita é um minério são Chile, Bolívia, Austrália e Congo. Belos cristais são encontrados na Cornualha, Inglaterra; Chessy, na França; e na Mina

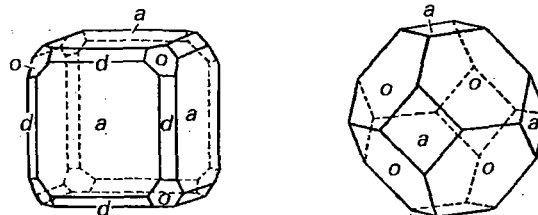



FIGURA 16.12 Cristais de cuprita.

(a)

(b)

(c)

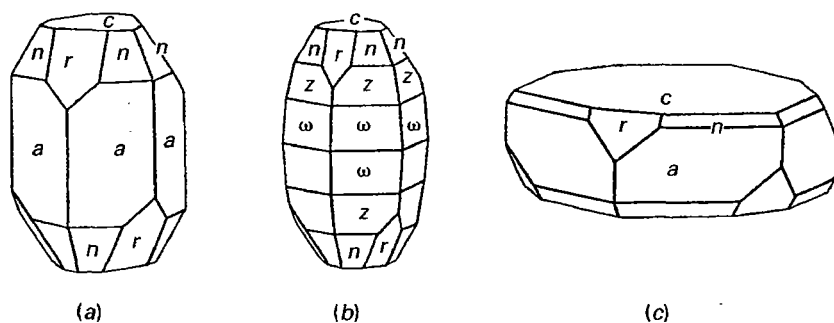



FIGURA 16.13 Cristais de coríndon.

Onganja e Tsumeb, Namíbia. Encontrado nos Estados Unidos em ótimos cristais nos depósitos de cobre em Bisbee, Arizona, e Chino em Santa Rita, Novo México. Também encontrado em Clifton e Morenci, Arizona.

Uso. Como um minério de cobre de menor importância.

Nome. Derivado da palavra latina *cuprum*, significando cobre.

Espécies semelhantes. *Tenorita*, CuO, é um mineral supergênico de cor preta.

Zincita – ZnO

Cristalografia. Hexagonal; *6mm*. Cristais são raros, com uma terminação por faces de uma pirâmide íngreme e a outra por um pédion. Geralmente maciço com aparência granular ou laminada.

$P6_3mc$; a=3,25, c=5,19Å; Z=2. *ds*: 2,83(7), 2,62(5), 2,49(10), 1,634(6), 1,486(6).

Propriedades físicas. *Clivagem* $[10\bar{1}0]$ perfeita; partição{0001} **D** 4. **d** 5,68. *Brilho* subadamantino. *Cor* vermelha forte a amarelo-alaranjado. *Traço* amarelo-alaranjado. Translúcido. *Óptica*:(+)ω=2,013, ϵ=2,029.

Composição e estrutura. Zn 80,3%, O 19,7%. Mn^{+2} frequentemente está presente e provavelmente colore o mineral; ZnO puro é branco. A estrutura de zincita é semelhante àquela da wurtzita (ver Fig. 15.6). Zn está num empacotamento hexagonal fechado e cada oxigênio está dentro de um grupo tetraédrico de quatro íons de Zn.

Características diagnósticas. Diferencia-se por sua cor vermelha, risco amarelo-alaranjado, e a associação com franklinita e willemita.

Ocorrência. Zincita está quase que exclusivamente confinada aos depósitos de zinco de Franklin e Sterling Hill, Nova Jersey, onde está associada com franklinita e willemita na calcita, frequentemente muito misturadas. Reportada somente em pequenas quantidades em outros locais.

Uso. Como minério de zinco, particularmente empregado para a produção de zinco branco (óxido de zinco).

Espécies semelhantes. *Periclásio*, MgO, é outro óxido de composição *X*O. A estrutura do MgO é do tipo NaCl com grupo espacial *Fm3m*. Camadas contínuas e octaédricas podem ser identificadas em estrutura paralela a {111}, ver Fig. 16.3. É encontrado em calcários ricos em Mg metamorfizados por contato pela reação: $CaMg(CO_3)_2 \rightarrow CaCO_3 + MgO + CO_2$.

GRUPO DA HEMATITA, X_2O_3[1]

CORÍNDON – Al_2O_3

IV

Cristalografia. Hexagonal; $\bar{3}2/m$. Cristais geralmente tabulares em {0001} ou prismáticos $[11\bar{2}0]$. Frequentemente em delgadas bipirâmides hexagonais (Fig. 16.13), arredondadas e em forma de barris com profundas estrias horizontais. Pode mostrar faces romboédricas. Em geral pobremente cristalizado ou maciço; granular fino a grosso. Maclas polissintéticas são comuns em $[10\bar{1}1]$ e {0001}.

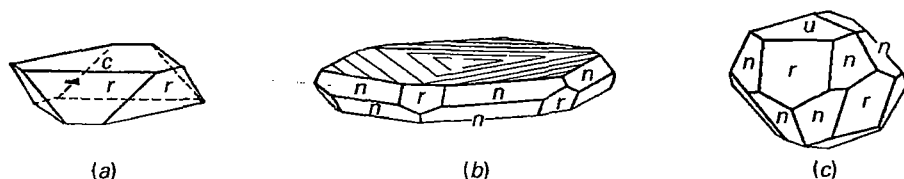
$R\bar{3}c$; a=4,76, c=12,98Å; Z=6. *ds*: 2,54(6), 2,08(9), 1,738(5), 1,599(10), 1,374(7).

Propriedades físicas. *Partição* em {0001} e $\{10\bar{1}1\}$, a última originando ângulos aproximadamente cúbicos; mais raramente partição prismática. **D** 9. Coríndon pode se alterar para mica, e deve-se ter cuidado em obter uma superfície fresca para o teste de dureza **d** 4,02. *Brilho* adamantino a vítreo até opaco. Transparente a translúcido. *Cor* geralmente alguns tons de marrom, rosa ou azul, mas pode ser incolor ou de qualquer cor. Cores podem variar dentro de um único cristal. *Rubi* é um coríndon gemológico vermelho, ver Estampa II, nº 6; *safira* é o coríndon gemológico de outra cor qualquer. Rubis e safiras que apresentam uma opalescência estelar quando visualisadas na direção do eixo *c* são chamadas de *rubi* ou *safira astérico* (ver Fig. 2.10). *Esmeril* é o coríndon granular de cor preta intimamente misturado com magnetita, hematita, ou hercinita. *Óptica*:(−) ω=1,769, ϵ=1,760.

Composição e estrutura. Al 52,9%, O 47,1%. Rubis contêm traços de Cr (ppm) como um agente cromóforo e as safiras são azuis devido aos traços de Fe e Ti (ver páginas 264 e 265). A estrutura do coríndon (Fig. 16.2) consiste em oxigênio em apertado empacotamento hexagonal e Al em coordenação octaédrica. Dois terços dos octaedros são ocupados pelo Al e $\frac{1}{3}$ estão vagos (ver discussão na página 396).

Características diagnósticas. Caracterizado por sua grande dureza, elevado brilho, densidade relativa e partição. Infusível.

Ocorrência. Coríndon é encontrado em rochas pobres em sílica e ricas em alumínio, mais comumente em bauxitas metamorfizadas. Também encontrado como mineral acessório em algumas rochas metamórficas, tais como calcários recristalizados, micaxistos, gnaisses; em rochas ígneas, como os sienitos

[1] A unidade morfológica plenamente estabelecida com *c* onde uma metade do comprimento de *c* da cela unitária está retido para os membros deste grupo; os índices das formas destes minerais são expressos desta maneira.

(a) (b) (c) **FIGURA 16.14** Cristais de hematita.

e nefelinassienitos; e em grandes massas na zona que separa peridotitos da rocha hospedeira adjacente. Está disseminado em pequenos cristais através de certos diques lamprofíricos e é encontrado em grandes cristais em pegmatitos pobres em sílica. Frequentemente encontrado em cristais e seixos rolados em solos detríticos e areias de rios, onde é preservado pela sua dureza e sua inércia química. Minerais associados são geralmente a clorita, micas, magnetita, espinélio, cianita e diásporo.

Os rubis mais preciosos vêm de Mianmar; a localidade mais importante está próximo de Mogok, 140 quilômetros ao norte de Mandala. Algumas pedras são encontradas em calcários metamorfizados que embasam a área, mas a maioria é recuperada do solo que recobre a área e cascalhos dos rios associados. Recentemente, rubis de excelente qualidade que ocorrem *in situ* têm sido minerados ao sul do Quênia. Rubis escuros e de qualidade mais inferior têm sido encontrados em depósitos aluviais próximo de Bangkok, Tailândia, e em Battambang, Camboja. No Sri Lanka, rubis de qualidade relativamente inferior, associados com safiras mais abundantes e outras gemas, são recuperados de cascalhos de rios. Nos Estados Unidos, os poucos rubis encontrados estão associados com os grandes depósitos de coríndon da Carolina do Norte.

Safiras são encontradas nos depósitos aluviais da Tailândia, Sri Lanka, Madagascar e Camboja associados com rubis. As pedras do Camboja são de um azul da cor da flor do milho e são as de maior valor. Safiras ocorrem na Caxemira, Índia, e são encontradas em uma extensa área central de Queensland, Austrália. Nos Estados Unidos, pequenas safiras de cores delicadas são encontradas em várias localidades de Montana. Elas foram inicialmente descobertas nas areias de rios a leste de Helena quando de mineração de placer para ouro, e posteriormente encontradas associadas com a rocha de um dique de lamprófiro em Yogo Gulch.

O coríndon comum e abrasivo foi no passado minerado em vários países, mas hoje Zimbábue, Rússia e Índia são os únicos produtores significativos. Outrora foi extensamente minerado na Carolina do Norte, onde ocorre em grandes massas nas margens de uma rocha intrusiva e com olivina (dunito), e em Craigmont, Ontário, onde como um constituinte primário do nefelinas sienito, perfaz mais de 10% da massa da rocha.

O esmeril é encontrado em grandes quantidades em Cape Emeri, na ilha de Naxos, Grécia, onde a mineração tem sido desenvolvida há vários séculos e continua até hoje. Nos Estados Unidos, o esmeril foi minerado em Chester, Massachusetts, e em Peekskill, Nova York.

Síntese. Coríndon sintético é produzido em grande escala a partir da bauxita. Este material, junto com outros abrasivos manufaturados, especialmente carbeto de silício, tem sido amplamente empregado no lugar do coríndon natural como um abrasivo.

Rubis e safiras, coloridos com pequenas quantidades de Cr e Ti, são sintetizados pela fusão do pó de alumina em uma chama de oxi-hidrogênio, o qual ao resfriar forma cristais isolados ("*peras de fundição*"). É o chamado processo Verneuil, que tem sido utilizado desde 1902. Em 1947, a Linde Air Products dos Estados Unidos foi bem-sucedida em sintetizar rubis e safiras astéricos. Isto era conseguido pela introdução de titânio, o qual durante o apropriado tratamento pelo calor exsolvia como agulhas orientadas de rutilo para produzir a estrela. As gemas sintéticas são rivais das pedras naturais em beleza, e torna-se difícil para uma pessoa sem treinamento distingui-los (ver também Capítulo 20).

Uso. Como gema e como abrasivo. O rubi vermelho forte é uma das gemas mais valiosas, atrás apenas da esmeralda. A safira azul também tem elevado valor, e pedras de outras cores também atingem altos valores (para as representações em cores, ver Estampa IX no Capítulo 20). Pedras com qualidade de gema são utilizadas em mecanismos de relógios e como acessórios em instrumentos científicos. Coríndon é utilizado como abrasivo, tanto moído a partir do mineral maciço e puro quanto na sua forma impura, o esmeril.

Nome. Provavelmente de Kauruntaka, o nome indiano para este mineral.

HEMATITA – Fe_2O_3

Cristalografia. Hexagonal; $\bar{3}2/m$. Cristais geralmente tabulares espessos a finos segundo {0001}, planos basais frequentemente mostram marcas triangulares, e as arestas das placas podem ser biseladas com formas romboédricas (Fig. 16.14b). Placas finas podem ser agrupadas em *rosetas* (rosas de ferro) (Fig. 16.15) Mais raramente, os cristais são perfeitamente romboédricos, frequentemente com ângulos aproximada-

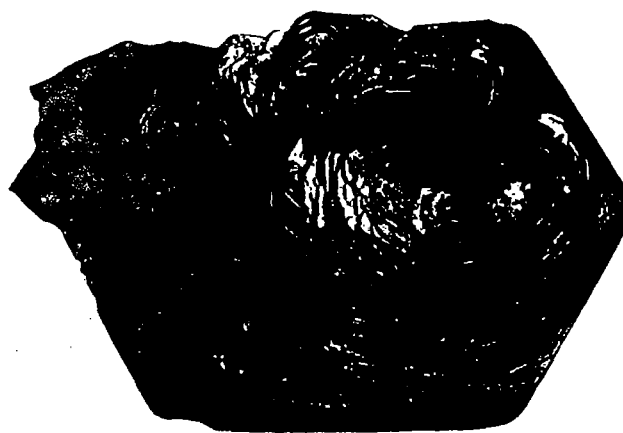



FIGURA 16.15 Hematita, rosa de ferro. St. Gothard, Suíça. (Museu de Mineralogia de Harvard)

mente cúbicos, e podem ser maclados polissinteticamente em {0001} e {1011}. Também em formas botrioides ou reniformes com estrutura radiada, *kidney ore* (ver Fig. 2.4). Pode ainda ser micáceo e foliado, *especular*, ver Estampa II, nº7. Pode ainda ocorrer com textura *oolítica*, formada por pequenas esferas. Chamada de *martita* quando terrosa, em pseudomorfos octaédricos sobre a magnetita.

*R*3*c*; *a*=5,04, *c*=13,76Å; *Z*=6. *ds*:2,69(10), 2,52(8), 2,21(4), 1,843(6), 1,697(7).

Propriedades físicas. *Partição* em [10$\bar{1}$1] com ângulos aproximadamente cúbicos, também em {0001}. **D** $5\frac{1}{2}-6\frac{1}{2}$ **d** 5,26 para cristais. *Brilho* metálico em cristais e fosco em variedades terrosas. Cor vermelha a marrom-avermelhada ou preta. Variedades terrosas vermelhas são conhecidas como *ocre vermelho*, variedades tabulares e metálicas como *especularita*. *Traço* vermelho claro a escuro, o qual torna-se preto com aquecimento. Translúcida.

Composição e estrutura. Fe 70%, O 30%; essencialmente uma substância pura em temperaturas normais, embora pequenas quantidades de Mn e Ti tenham sido relatadas. Forma uma solução sólida completa com ilmenita acima de 950°C (ver Fig. 16.2, página 397).

Características diagnósticas. Diferencia-se pelo seu traço vermelho característico.

Ocorrência. A hematita é amplamente distribuída em rochas de todas as idades e forma o minério de ferro mais abundante. Pode ocorrer como produto de sublimação de atividade vulcânica. Ocorre em depósitos metamórficos de contato e como mineral acessório em rochas ígneas feldspáticas, tais como o granito. Encontrada desde escalas microscópicas até enormes massas em rochas regionalmente metamorfizadas onde pode ter sido originada pela oxidação da siderita, ou magnetita. É encontrada em arenitos de cor vermelha como material cimentante que une os grãos de quartzo. A quantidade de hematita num depósito aproveitável economicamente pode ser medida em dezenas de milhões de toneladas. Estas acumulações maiores são predominantemente sedimentares em sua origem e muitas delas, através da lixiviação da sílica associada pelas águas meteóricas, tornam-se enriquecidas em minérios de alto teor ("direct shipping") (acima de 50% de Fe). Pode formar camadas ou massas irregulares como resultado do intemperismo e da oxidação de rochas contendo ferro. Os minérios oolíticos são de origem sedimentar e podem ocorrer em camadas de dimensões consideráveis.

FIGURA 16.16 Composição de óxidos minerais de ocorrência natural no sistema FeO–Fe_2O_3–TiO_2. Linhas contínuas indicam coexistência geológica comum em temperaturas relativamente baixas. Linhas tracejadas indicam completa solução sólida entre os membros. Hematita-ilmenita é uma série completa acima de 950°C. Magnetita-ulvoespinélio é uma série completa acima de aproximadamente 600°C. Magnetita geralmente contém lamelas de ilmenita. É possível que este intercrescimento resulte da oxidação dos membros da série magnetita-ulvoespinélio. Comparar com Fig. 16.26.

Localidades notáveis para belos cristais de hematita são a ilha de Elba, Itália; St. Gotthard, Suíça, em "rosas de ferro"; nas lavas do Vesúvio, Itália; em Clear Moor, Cumbria, Inglaterra; e em Minas Gerais, no Brasil.

Nos Estados Unidos, as variedades colunares e terrosas são encontradas em enormes depósitos sedimentares, pré-cambrianos e que têm fornecido uma grande parte do minério de ferro do mundo. Os principais distritos de minério de ferro dos Estados Unidos estão agrupados nas costas sudeste e noroeste do Lago Superior em Michigan, Wisconsin e Minnesota. Os distritos primários, chamados de faixas de ferro, são, do leste para o oeste, o Marquette, no nordeste de Michigan; o Menominee, em Michigan para o sudoeste do Marquette; o Penokee-Gogebic, no nordeste de Michigan. Em Minnesota, o Messabi, noroeste de Duluth; o Vermilion, próximo da fronteira canadense; e o Cuyuna, sudoeste de Mesabi. O minério de ferro destas diferentes faixas varia de uma variedade dura de especularita até o tipo vermelho terroso e macio. Das inúmeras faixas, a de Mesabi é a maior e desde 1892 produziu perto de 2,5 bilhões de toneladas de minério de alta pureza, aproximadamente duas vezes a produção total das outras faixas.

A hematita oolítica é encontrada nos Estados Unidos em rochas da Formação Clinton, a qual extende-se do centro de Nova York para o sul ao longo do limite das Montanhas Apalaches até o centro do Alabama. Os depósitos mais importantes estão no sudeste do Tennessee e nordeste do Alabama, próximo a Birmingham. A hematita foi encontrada na Montanha Iron e Pilot Knob no sudeste do Missouri. Depósitos de considerável importância estão localizados em Wyoming nos condados de Laramie e Carbon.

Embora a produção de minério de ferro dentro dos Estados Unidos permaneça considerável, os depósitos mais ricos têm sido grandemente explorados. No futuro, a maior parte do ferro deverá vir dos depósitos de baixo teor ou ser importada. A formação ferrífera, rica em sílica e de baixo teor da qual os depósitos de alto teor são derivados é denominada *taconito*, contendo aproximadamente 25% de ferro. As reservas de ferro no taconito são muito maiores do que as reservas originais do minério de alto teor.

Exploração fora dos Estados Unidos tem obtido sucesso na localização de inúmeros corpos com muitas centenas de milhões de toneladas de minério de alto teor. Estes são notáveis na Venezuela, no Brasil, no Canadá e na Austrália. Itabira,

FIGURA 16.18 Rutilo. Macla cíclica, Parksburg, Condado de Chester, Pensilvânia. Macla em cotovelo, Pfitch, Áustria (Museu de Mineralogia de Harvard).

$P4_2/mnm$; a=4,59, c=2,96Å; Z=2. *ds*:3,24(10), 2,49(5), 2,18(3), 1,687(7), 1,354(4).

Propriedades físicas. *Clivagem* {110} distinta. **D** 6–6 $\frac{1}{2}$. **d** 4,18-4,25. *Brilho* adamantino a submetálico. *Cor* vermelha, marrom-avermelhada a preta, ver Estampa II, nº 8. *Traço* marrom-claro. Geralmente subtranslúcido, pode ser transparente. *Óptica*: (+)ω = 2,612, ε= 2,899. Alta dispersão.

Composição e estrutura. Ti 60%, O 40%. Embora o rutilo seja essencialmente TiO_2, algumas análises registram consideráveis quantidades de Fe^{+2}, Fe^{+3}, Nb e Ta. Quando o Fe^{+2} substitui o Ti^{+4}, a neutralidade elétrica é mantida por duas vezes tanto quanto Nb^{+5} e Ta^{+5} entram na estrutura. Isto leva à fórmula: $Fe_x(Nb,Ta)_{2x}Ti_{1-3x}O_2$. A estrutura do rutilo é apresentada nas Figs. 16.4 e 4.21 e descritas na página 398. TiO_2 ocorre em dois polimorfos adicionais, relativamente puros, *anatásio* tetragonal (grupo espacial $I4_1/amd$) e *brookita* ortorrômbica (grupo espacial *PbCa*). No anatásio, octaedros TiO_6 compartilham quatro arestas; na brookita, octaedros compartilham três arestas; enquanto no rutilo eles somente compartilham duas arestas. Os campos de estabilidade dos três polimorfos ainda não estão bem estabelecidos. O rutilo é geralmente considerado um polimorfo de alta T do TiO_2, e ocorre em rochas que se formaram sob uma grande variação de P e T. Seu alto intervalo de estabilidade pode sugerir que o polimorfo no qual somente duas arestas são divididas entre octaedros adjacentes é a estrutura mais estável.

Características diagnósticas. Caracterizado pelo seu brilho adamantino característico e cor vermelha. Densidade relativa mais baixa o diferencia da cassiterita.

Ocorrência. O rutilo é encontrado em granitos, pegmatitos graníticos, gnaisses, xistos micáceos, calcários metamorfizados e dolomitos. Pode estar presente como mineral acessório na rocha ou nos veios de quartzo que a cortam. Frequentemente ocorre como cristais delgados dentro do quartzo ou micas. No quartzo, chamado de quartzo rutilado, estampas irradiam a partir de um núcleo de hematita. Quando o quartzo é límpido, é aproveitado como gema (ver Fig. 19.73), É encontrado em quantidades consideráveis nas areias pretas asociado com ilmenita, magnetita, zircão e monazita.

Notáveis ocorrências europeias são: Kragero, Noruega; Yrieix, próximo de Limoges, França; na Suíça; e no Tirol. Espécimes de quartzo rutilado provêm de Minas Gerais e Bahia, Brasil. Rutilo da areia de praia do nordeste de New South Wales e ao sudeste de Queensland tornam a Austrália o maior produtor de rutilo. Nos Estados Unidos, cristais fora do comum provêm da Montanha Graves, Condado de Lincoln, Georgia. O rutilo é encontrado no Condado Alexander, Carolina do Norte, e em Magnet Cove, Arkansas. Tem sido extraído nos condados de Amherst e Nelson, Virgínia, e obtido em quantidades comerciais das areias pretas do nordeste da Flórida.

Síntese. Cristais isolados de rutilo têm sido produzidos pelo processo Verneuil (ver página 597-599). Com o apropriado tratamento térmico eles podem se tornar transparentes e quase incolores, muito diferentes do mineral natural. Devido aos seus elevados índices de refração e dispersão, este material sintético torna-se uma bela gema lapidada com apenas uma leve tonalidade amarela. É vendido sob diferentes denominações, algumas mais conhecidas são *titania, gema do quênia* e *miridis*.

Uso. A maior parte do rutilo produzido é utilizado como revestimento em varetas de solda. Algum titânio derivado do rutilo é utilizado em ligas; para eletrodos em arcos de luz: para fornecer uma cor amarela para a porcelana e dentes postiços. Óxido manufaturado é utilizado como pigmento de tinta (ver ilmenita).

Nome. Da palavra latina *rutilus*, vermelho, em referência a cor.

Espécies semelhantes. *Stishovite*, um polimorfo de SiO_2, isoestrutural do rutilo e de alta temperatura, raramente encontrado em crateras de impacto de meteoritos. Esta forma densa de SiO_2 é o único exemplo de Si em coordenação 6 além de sua coordenação tetraédrica comum. *Leucoxênio*, um produto de alteração de minerais com elevado teor em Ti (ilmenita, perovskita, titanita), de granulometria fina, amarelo a marrom, consiste predominantemente em rutilo, menos comumente em anatásio.

PIROLUSITA – MnO_2

Cristalografia. Tetragonal; $4/m2/m2/m$. Raramente em cristais bem desenvolvidos. Geralmente fibrorradiado ou colunar. Também granular, maciço; frequentemente em coberturas reniformes ou formas dendríticas (Fig. 16.19) finamente intercrescidas com hidróxidos e óxidos de manganês. Comumente forma pseudomorfos de manganita.

$P4_2/mnm$; a=4,39, c=2,86Å; Z=2. *ds*: 3,11(10), 2,40(5), 2,11(4), 1,623(7), 1,303(3).

Propriedades físicas. *Clivagem* {110} perfeita. **D** 1–2 (frequentemente sujando os dedos). Para *polianita*, cristalina e de granulometria grossa, a dureza é 6–6$\frac{1}{2}$. **d** 4,75. *Brilho* metálico. *Cor* e *traço* preto-ferro, ver Estampa II, nº9. Fratura estilhaçada. Opaco.

FIGURA 16.19 Dendritos de minerais de óxido de manganês em calcário, Sardenha, Itália (Museu de Mineralogia de Harvard).

Composição e estrutura. Mn 63,2%, O 36,8%. Geralmente contém um pouco de H_2O. A estrutura é a mesma daquela do rutilo (ver Fig. 16.4) com Mn em coordenação 6 com oxigênio.

Características diagnósticas. Caracterizada e diferenciada dos outros minerais de manganês pelo seu risco preto e baixa dureza.

Ocorrência. O manganês está presente em pequenas quantidades na maioria das rochas cristalinas. Quando dissolvido a partir destas rochas, pode ser redepositado sob forma de diversos minerais, mas primariamente como pirolusita. Depósitos nodulares de pirolusita são encontrados em pântanos, no fundo de lagos e nos assoalhos de mares e oceanos. Feixes e camadas de minérios de manganês são encontrados envolvidos por argilas residuais, derivadas da degradação de calcários manganesíferos. Também encontrada em veios com quartzo e diversos minerais metálicos.

A pirolusita é o minério de manganês mais comum e mais disseminado. Os principais países produtores são Rússia, África do Sul, Brasil, China e Índia. A atual produção dos Estados Unidos é insignificante.

Uso. O mais importante minério de manganês. O manganês é utilizado com ferro na manufatura do *ferro especular* e *ferro-manganês*, empregados na produção do aço (ver Quadro 16.1). Este é o prinicpal uso, pois 5,9 quilos de manganês são consumidas na produção de uma tonelada de aço. Também utilizado em diversas ligas com o cobre, zinco, alumínio, estanho e chumbo. A pirolusita é utilizada como oxidante na manufatura dos cloretos, brometos e oxigênio; como desinfetante no permanganto de potássio; como secante em tintas; como descorante de vidros; e em baterias e celas elétricas a seco. Manganês também é utilizado como corante em ladrilhos, cerâmica e vidros.

Nome. *Pirolusita* é derivado de duas palavras gregas, *pyros*, significando fogo, e *louo*, significando lavar, isto porque é utilizada para livrar o vidro das cores relacionadas ao ferro através do efeito oxidante.

Espécies semelhantes. *Alabandita*, MnS, é comparativamente rara, associada com outros sulfetos em veios. *Wad* é o nome dado ao minério de manganês composto por uma mistura impura de óxidos hidratados de manganês.

CASSITERITA – SnO_2

Cristalografia. Tetragonal; $4/m2/m2/m$. As formas comuns são os prismas {110} e {010} e as bipirâmides {111} e {011} (Fig. 16.20a). Frequentemente em maclas em forma de cotovelo com um entalhe característico, que originou o termo da mineração *visor de estanho* (Figs. 16.29b e 16.21): o plano de macla é {011}. Geralmente granular compacto, comumente em formas reniformes com aparência fibrorradiada, *estanho de madeira*.

$P4_2/mnm$; a=4,73, c=3,18Å; Z=2. *ds*: 2,36(8), 2,64(7), 1,762(10), 1,672(4), 1,212(5).

Propriedades físicas. *Clivagem* {010} imperfeita. **D** 6-7 **d** 6,8-7,1 (anormalmente alta para um mineral não metálico). *Brilho* adamantino a submetálico e fosco. *Cor* geralmente casta-

(a) (b)

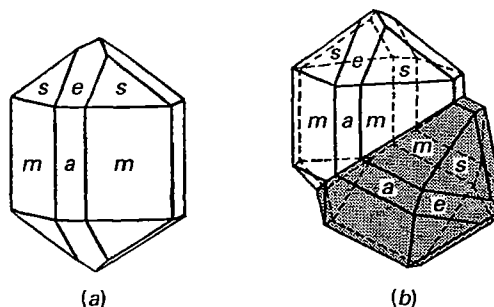



FIGURA 16.20 Cristais de cassiterita.

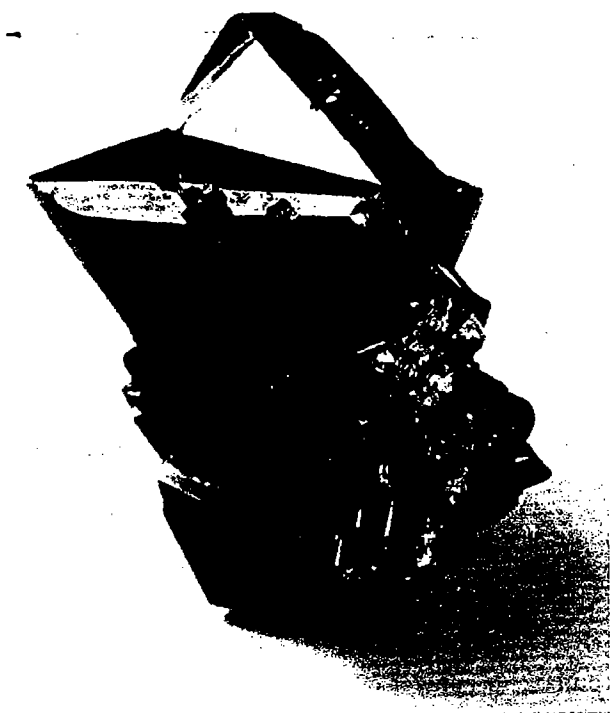



FIGURA 16.21 Cristal maclado de cassiterita. Horni Slavkov (Schlaggenwald), República Tcheca (Museu de Mineralogia de Harvard).

nha ou preta; raramente amarela ou branca. *Traço* branco. Translúcido, raramente transparente. *Óptica*: (+); ω=1,997, ϵ=2,093.

Composição e estrutura. Próximo de SnO_2 com Sn 78,6%, O 21,4%. Pequenas quantidades de Fe^{+3} podem estar presentes e pequenas quantidades de Nb e Ta podem substituir o Sn. A estrutura é aquela do rutilo (ver Fig. 16.4 e página 398).

Características diagnósticas. Reconhecida pela sua elevada densidade relativa, brilho adamantino e traço claro.

Ocorrência. A cassiterita é amplamente distribuída em pequenas quantidades, mas é produzida em escala comercial somente em pouca localidades. Tem sido notada como um constituinte original das rochas ígneas e pegmatitos, mas geralmente é encontrada em veios hidrotermais de alta temperatura ou próximo de rochas graníticas. Veios de estanho normalmente têm minerais que contêm flúor ou boro, tais como as turmalinas, topázio, fluorita e apatita, e os minerais das rochas adjacentes são geralmente muito alterados. Frequentemente associada com volframita, molibdenita e arsenopirita. Cassiterita é comumente encontrada na forma de cascalhos rolados em depósitos de pláceres, *estanho de corrente*.

A maior parte do suprimento mundial de estanho vem de depósitos aluviais predominantemente da Malásia, Rússia, Indonésia e Tailândia. A Bolívia é o único país onde a produção mais significativa vem de depósitos de veios; mas, no passado, as minas da Cornualha, na Inglaterra, foram os maiores produtores. Espécimes finos originaram-se de Horní Slavkov (Schlaggenwald), República Tcheca, da Cornualha, Inglaterra, e de Araca, Bolívia. Nos Estados Unidos, a cassiterita não é encontrada em quantidades suficientes para garantir a mineração mas está presente em pequenas quantidades em numerosos pegmatitos. *Estanho de madeira* é encontrado em riolitos do Novo México e México.

Uso. Principal minério de estanho. A aplicação primária do estanho foi na fabricação de *folha-de-flandres* ou *chapas de estanho* para embalagens de alimentos. Chapas de estanho são obtidas pela aplicação de uma cobertura de estanho e chumbo, em vez de estanho puro. Presentemente, alumínio, vidro, papel, plástico e aço livre de estanho estão substituindo as embalagens de alimentos com estanho. Estanho também é utilizado com chumbo em soldas, em metal branco com antimônio e cobre, e no bronze e bronze de sino com cobre. "Bronze fósforo" contém 89% de Cu, 10% de Sn e 1% de P. Óxido de estanho sintético é um pó para polimento.

Nome. Vem da palavra grega *kassiteros*, significando *estanho*.

Espécies semelhantes. *Estanita*, Cu_2FeSnS_4, é estruturalmente semelhante à calcopirita e esfalerita. É um minério secundário de estanho.

URANINITA - UO_2

Cristalografia. Isométrico; $4/m\bar{3}2/m$. Os raros cristais normalmente são octaédricos com faces cúbicas e dodecaédricas subordinadas. Muito comumente aparece como a variedade *pechblenda*: maciça ou botrioide com estrutura bandada.

Fm3m; a=5,46Å; Z=4. *ds*: 3,15(7), 1,926(6), 1,647(10), 1,255(5), 1,114(5).

Propriedades físicas. **D** 5 $\frac{1}{2}$. **d** 7,5-9,7, para cristais; 6,5-9 para pechblenda. A densidade relativa decresce com a oxidação do U^{+4} para U^{+6}. *Brilho* submetálico a betuminoso, terroso. *Cor* preta. *Traço* preto-acastanhado.

Composição e estrutura. Uraninita é sempre parcialmente oxidada, e, assim, a composição real está entre UO_2 e U_3O_8 (=$U^{+4}O_2$ + $2U^{+6}O_3$). Th pode substituir o U e uma série completa entre uraninita e torianita, ThO_2, tem sido obtida sinteticamente. Além do Th, análises geralmente mostram a presença de Pb, Ra, Ce, Y, He e Ac. O chumbo ocorre como um dos dois isótopos estáveis (^{206}Pb e ^{207}Pb) que resultam da desintegração radioativa do urânio. Por exemplo,: $^{238}U \rightarrow {}^{206}Pb + 8{}^{4}He$ e $^{235}U \rightarrow {}^{207}Pb + 7{}^{4}He$. O decaimento do tório é mostrado como: $^{232}Th \rightarrow {}^{208}Pb + 6{}^{4}He$. Além dos aos átomos ionizados de hélio (partículas α), elétrons (partículas β) são emitidos durante os processos de decaimento. Devido ao fato da desintegração radioativa ocorrer a uma taxa uniforme e conhecida, a acumulação tanto do hélio como do chumbo pode ser utilizada como uma medida do tempo decorrido desde a cristalização do mineral. Por exemplo, para que o decaimento do ^{238}U, a *meia-vida*, *T*, que é o tempo necessário para reduzir pela metade o número de átomos ^{238}U, é de 4,51 $\times 10^9$ anos (ver Tabela 12.3). Tanto as relações chumbo-urânio quanto hélio-urânio são utilizadas pelos geólogos para determinar a idade das rochas (ver também página 308).

Foi na uraninita que o hélio foi inicialmente descoberto na Terra, tendo sido previamente observado no espectro solar. Além disso, o rádio também foi descoberto na uraninita. As estruturas da uraninita e torianita são semelhantes àquela da fluorita (Fig. 16.11), na qual o átomo do metal está no centro de

um cubo com oito oxigênios nas arestas, onde cada oxigênio está no centro de um grupo tetraédrico de átomos de metais.

Características diagnósticas. Predominantemente caracterizada por seu brilho resinoso, elevada densidade relativa, cor e risco. Devido à sua radioatividade, a uraninita, bem como outros compostos de urânio, pode ser detectada em pequenas quantidades por contadores Geiger e cintilômetros.

Ocorrência. Uraninita ocorre como constituinte primário em rochas graníticas e pegmatitos. Também é encontrada em veios hidrotermais de alta temperatura associada com cassiterira, calcopirita, pirita e arsenopirita, como na Cornualha, Inglaterra; ou em veios de temperatura média com prata nativa e minerais de Co-Ni-As, como em Horní Slavkov (Joachimsthal), República Tcheca, e nos Grandes Lagos, Canadá. A mina de urânio mundialmente mais produtiva após o término da Segunda Guerra Mundial foi a Mina Shinkolobwe, no Congo. Aqui, a uraninita e os minerais secundários de urânio estão em depósitos de veios associados com cobalto e minerais de cobre. Os minérios também contêm quantidades significativas de Mo, W, Au e Pt.

Wilberforce, Ontário, já foi a localidade canadense mais famosa, mas atualmente, as maiores reservas canadaneses são as minas do Lago Great Bear, a região de Beaverlodge, Saskatchewan; e a área do Rio Blind, Ontário. No Rio Blind, a uraninita ocorre como grãos detríticos em quartzo-conglomerados do Pré-Cambriano. É o mesmo tipo de depósito encontrado nos conglomerados com ouro de Witwatersrand, África do Sul.

Nos Estados Unidos, a uraninita foi encontrada muito tempo atrás em cristais isolados em pegmatitos em Middletown, Glastonbury, e Branchville, Connecticut, e nas minas de mica do Condado de Mitchell, Carolina do Norte. Depois da Segunda Guerra Mundial, a exploração tem descoberto muitos depósitos mineráveis de uraninita e minerais de urânio associados no Platô do Colorado, além do Arizona, Colorado, Novo México e Utah.

Uso. A uraninita é o minério primário de urânio, embora outros minerais também sejam fontes importantes do elemento, como a *carnotita* (página 461-462), *tyuyamunita* (página 461-462), *torbernita* (página 461-462) e *autunita* (página 460-461).

O urânio é importante devido a sua susceptibilidade à fissão nuclear, processo pelo qual o núcleo dos átomos de urânio são fissionados com a geração de enormes quantidades de energia. Esta energia, inicialmente demonstrada pela bomba atômica, é agora produzida pelos reatores nucleares para a geração de eletricidade.

A uraninita é também fonte de rádio, pois contém este elemento em pequenas quantidades. Aproximadamente 750 toneladas de minério devem ser mineradas a fim de produzir 12 toneladas de concentrado; tratamentos químicos destes concentrados resultam em aproximadamente 1 grama de um sal de rádio. Na forma de vários compostos, o urânio tem um uso limitado para colorir vidro e porcelana, na fotografia, e como um reagente químico.

Nome. Uraninita é uma alusão à composição.

Espécies semelhantes. *Torianita*, ThO_2, é cinza-escura a preta com brilho submetálico. Encontrada preferencialmente em pegmatitos e como seixos rolados em cascalhos de correntes. *Cerianita*, $(Ce,Th)O_2$, um mineral extremamente raro, tem, como a torianita, a estrutura da fluorita.

GRUPO DO ESPINÉLIO, XY_2O_4

Os minerais do *grupo do espinélio* exibem uma solução sólida extensa entre as várias composições dos membros finais listados na Tabela 16.2. Há, por exemplo, solução sólida extensa entre a magnetita, Fe_3O_4, ulvoespinélio, Fe_2TiO_4, e uma composição de membro final sintético, Mg_2TiO_4 (um titanato magnesiano com estrutura inversa de espinélio). Além disso, há substituições entre cromita, $FeCr_2O_4$, e magnesiocromita, $MgCr_2O_4$; entre espinélio, $MgAl_2O_4$, e hercinita, $FeAl_2O_4$, e assim por diante. A complexidade das substituições químicas neste grupo torna muito difícil o uso dos diagramas triangulares de composição para expresão de várias soluções sólidas: em vez disso, usa-se um "prisma de espinélio" para estas representações químicas. A Figura 16.22 mostra estes três prismas: (a) para o espaço composicional entre espinélios normais na base do prisma e espinélios inversos, com substituições (Fe^{+2} + Ti^{+4}), na ponta da aresta; (b) para o espaço composicional entre espinélios normais na base do prisma e espinélios inversos, com substituições Fe^{+3}, ao longo da aresta superior; e (c) nomenclatura geral para composições neste prisma.

ESPINÉLIO – $MgAl_2O_4$

Cristalografia. Isométrico; $4/m\bar{3}2/m$. Geralmente em cristais octaédricos ou em octaedros maclados (maclas do espinélio) (Figs. 16.23a e b). Dodecaedro pode estar presente como pequenos truncamentos (Fig. 16.23c), mas outras formas são raras. Também maciço e como grãos irregulares.

Fd3m; a=8,10Å; Z=8. *ds*: 2,44(9), 2,02(9), 1,552(9), 1,427(10), 1,053(10).

Propriedades físicas. **D** 8. **d** 3,5–4,1, **d** 3,55 para a composição dada. Não metálico. *Brilho* vítreo. *Cor* variada: branco, amarelo, vermelho, lavanda, azul, verde, castanho, preto. *Traço* branco. Geralmente translúcido, mas pode ser claro e transparente. *Óptica*: n= 1,718.

Composição e estrutura. MgO 28,2%, Al_2O_3 71,8%. Fe^{+2}, Zn e menos comumente Mn^{+2} substitui Mg em todas as proporções. Fe^{+3} e Cr podem substituir em parte o Al. O espinélio vermelho-claro, puramente magnesiano, é conhecido como rubi-espinélio. O espinélio ferroso, intermediário entre espinélio e hercinita, $FeAl_2O_4$, é verde-escuro a preto, e o *espinélio crômico*, intermediário entre a hercinita e *cromita*, $FeCr_2O_4$, é amarelado a castanho-esverdeado (ver Fig. 16.22 para definições de composições). A estrutura do espinélio é ilustrada nas Figs. 16.5 e 16.6 e discutida na página 372.

Características diagnósticas. Reconhecido por sua dureza (8), seus cristais octaédricos e o brilho vítreo. O ferro-espinélio pode ser diferenciado da magnetita pelo não magnetismo e pelo traço branco.

Ocorrência. O espinélio é um mineral comum e de alta temperatura ocorrendo em calcários que sofreram metamorfismo de contato e em rochas argilosas pobres em sílica e metamorfizadas. Ocorre também como um mineral acessório em inúmeras rochas ígneas de cor escura. No contato de rochas metamórficas, associa-se com flogopita, pirrotita, condro-

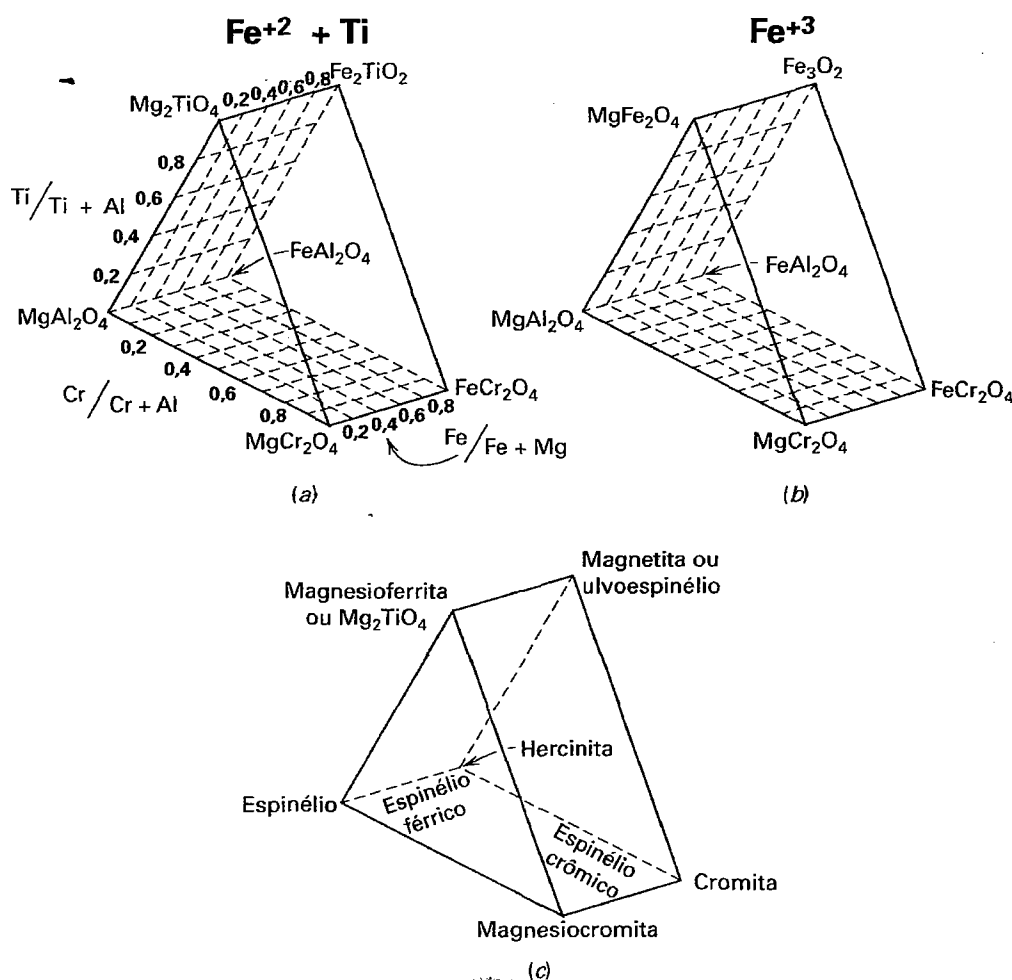



FIGURA 16.22 Composições de membro-final no grupo do espinélio como representados no prisma de espinélio. (a) Composições neste espaço variam daquelas dos espinélios normais (na base do prisma) para aquelas com [Fe^{+2} (ou Mg^{+2}) + Ti] como membros-finais ao longo da aresta superior (estes são os espinélios inversos). (b) Composições neste espaço variam daquelas dos espinélios normais (na base) para aquelas com membros finais ricos em Fe^{+3} ao longo da aresta superior (estes são os espinélios inversos). (c) Nomenclatura para membros do grupo do espinélio com base nas composições químicas representadas em (a) e (b).

dita e grafita. Frequentemente encontrado como seixos rolados em areias de correntes, onde está preservada devido a sua resistência física e propriedades químicas. Os espinélios rubi são encontrados desta forma, quase sempre associados com coríndon gemológico, nas areias do Sri Lanka, Tailândia, Norte de Mianmar, e Madagascar. Espinélio comum é encontrado em várias localidades de Nova York e Nova Jersey.

Uso. Quando transparente e finamente colorido, o espinélio é utilizado como gema (ver Estampa X, nº 10, Capítulo 20). Geralmente vermelho e conhecido como espinélio-rubi ou rubi balas. Algumas pedras são azuis. A maior pedra lapidada conhecida pesa aproximadamente 18 quilates.* As pedras são comparativamente de baixo valor.

Síntese. Espinélio sintético tem sido obtido pelo processo Verneuil (ver coríndon) em várias cores, rivalizando com as pedras naturais em beleza. Espinélio sintético é também utilizado com refratário.

Espécies semelhantes. *Hercinita*, $FeAl_2O_4$, está associada com coríndon em alguns esmeris; também encontrada com andaluzita, sillimanita e granada em rochas metamórficas. *Galaxita ferrosa*, $(Fe^{+2},Mn)Al_2O_4$, uma variedade da galaxita ($MnAl_2O_4$) rica em Fe^{+2}, ocorre esporadicamente na natureza.

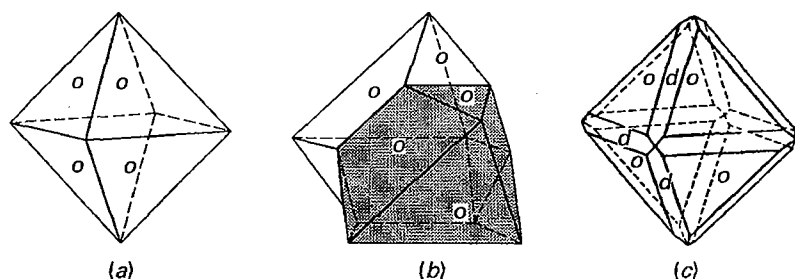



FIGURA 16.23 Cristais de espinélio.

* N. de R.T.: O "Rubi Timur", de 361 quilates, é, sabe-se hoje, um espinélio.

Gahnita - $ZnAl_2O_4$

Cristalografia. Isométrico; $4/m\bar{3}2/m$. Geralmente em cristais octaédricos de faces estriadas paralelamente à aresta entre o dodecaedro e o octaedro. Menos frequentemente exibindo dodecaedros bem desenvolvidos e cubos.

Fd3m; a=8,12Å; Z=8. *ds*: 2,85(7), 2,44(10), 1,65(4), 1,48(6), 1,232(8).

Propriedades físicas. **D** $7\frac{1}{2}$–8. **d** 4,55. *Brilho* vítreo. *Cor* verde-escura. *Traço* acinzentado. Translúcido. *Óptica*: n= 1,80.

Composição e estrutura. Fe^{+2}, Mn^{+2}, Co^{+2} e Ni^{+2} podem substituir o Zn; e o Fe^{+3} o Al. A estrutura é aquela do espinélio (ver Figs. 16.5 e 16.6 e página 399).

Características diagnósticas. Caracterizada pela forma cristalina (octaedros estriados) e dureza.

Ocorrência. A gahnita é um mineral raro. Ocorre em pegmatitos graníticos, em depósitos de zinco, e também como mineral metamórfico em metabauxitas e mármores. Encontrada em grandes cristais em Bodenmais, Baviára, Alemanha; num talco xisto próximo de Falun, Suécia. Nos Estados Unidos, é encontrado em Charlemont, Massachussetts, e Franklin, Nova Jersey.

Nome. Homenagem ao químico suíço J.G. Gahn, o descobridor do manganês.

MAGNETITA - Fe_3O_4 IV

Cristalografia. Isométrico; $4/m\bar{3}2/m$. A magnetita é frequentemente encontrada em cristais octaédricos (Figs. 16.24a e 16.25), mais raramente em dodecaedros (Fig. 16.24b). Dodecaedros podem ser estriados paralelamente à intersecção com o octaedro (Fig. 16.24c). Outras formas são raras. Geralmente maciço granular, de granulomeria fina a grossa.

Fd3m; a=8,40Å; Z=8. *ds*: 2,96(6), 2,53(10), 1,611(8), 1,481(9), 1,094(8).

Propriedades físicas. Partição octaédrica em algumas amostras. **D** 6. **d** 5,18. *Brilho* metálico. *Cor* preto-ferro, ver Estampa III, nº1. *Risco* preto. Fortemente magnética; pode agir como um ímã natural, conhecido nos Estados Unidos como "lodestone". Opaca.

Composição e estrutura. Fe 72,4%, O 27,6%. A composição da maior parte das magnetitas corresponde primariamente a Fe_3O_4. Contudo, análises podem mostrar porcentagens consideráveis de Mg e Mn^{+2} substituindo o Fe^{+3}. Acima de 600°C, uma completa solução sólida é possível entre magnetita e ulvoespinélio, Fe_2TiO_4 (ver Figs. 16.16 e 16.26). A estrutura da magnetita é a de um *espinélio inverso* (ver página 399), o qual pode ser expresso por reescrever a fórmula como $Fe^{+3}(Fe^{+2},Fe^{+3})_2O_4$ (ver Tabela 16.2, pág. 399).

Características diagnósticas. Caracterizada principalmente pelo seu forte magnetismo, sua cor preta e sua dureza (6). Pode ser diferenciado da *franklinita magnética* pelo risco.

Ocorrência. A magnetita é um mineral comum encontrado disseminado como um acessório na maioria das rochas ígneas. Através da segregação magmática, a magnetita pode tornar-se um dos principais constituintes da rocha e formar grandes corpos de minério. Estes corpos com frequência são altamente titaníferos. Geralmente associam-se com rochas metamórficas e podem ocorrer como grandes camadas ou lentes. É um constituinte comum de formações ferríferas metamórficas e sedimentares bandadas pré-Cambrianas. Nestas ocorrências, é sempre de origem sedimentar e química. Encontrada em areias pretas de praias. Ocorre como placas finas e crescimentos dendríticos entre palacas de mica. Encontra-se frequentemente associada com coríndon, formando *esmeril*.

Os maiores depósitos no mundo estão no norte da Suécia, em Kiruna e Gellivare, associados com apatita, e acredita-se que tenham sido formados por segregação magmática. Outros importantes depósitos estão na Noruega, Romênia e Ucrânia. Os imãs naturais mais poderososo encontram-se na Sibéria, nas Montanhas Harz, na ilha de Elba, e no complexo ígneo de Bushveld, África do Sul. Os extensos depósitos de ferro pré-cambrianos na região do Lago Superior e no Labrador Trough, Canadá, contêm considerável magnetita como um minério.

As formações ferríferas pré-cambrianas da região do Lago Superior contendo aproximadamene 25% de ferro, predominantemente na forma de magnetita, foram importante fonte de ferro nos Estados Unidos. Este minério de baixo teor, o *taconito*, foi ativamente minerado e a magnetita separada magneticamente da ganga. Encontrada como "lodestone" e em cristais em Magnet Cove, Arkansas.

Uso. Como importante minério de ferro (ver também Quadro 16.1).

Nome. Provavelmente derivado de localidade de Magnésia, fronteira na Macedônia. Uma fábula contada por Plínio associa este nome a um pastor denominado Magnes, o qual foi o descobridor inicial do mineral no Monte Ida por notar que os pregos do seu sapato e a ponteira de ferro do seu cajado aderiram à superfície.*

Espécies semelhantes. *Magnesioferrita*, $Fe^{+3}(Mg,Fe^{+3})_2O_4$ (ou $MgFe_2O_4$) com uma estrutura de espinélio in-

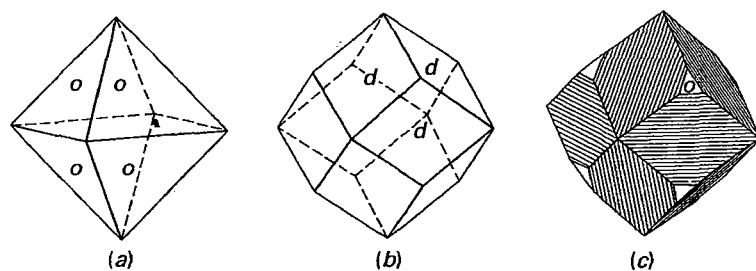



FIGURA 16.24 Cristais de magnetita.

* N. de R.T.: Do nome desse mineral deriva a palavra magnetismo.

FIGURA 16.25 Cristais de magnetita octaédrica. Binnenthal, Suíça (Museu de Mineralogia de Harvard).

verso, é um mineral raro e encontrado de forma primária em fumarolas. *Jacobsita*, $Fe^{+3}(Mn, Fe^{+3})_2O_4$ (ou $MnFe_2O_4$), um espinélio inverso é um mineral raro encontrado em Langban, Suécia. *Ulvoespinélio*, $Fe^{+3}(Ti, Fe^{+2})_2O_4$ (ou $FeTiO_4$), também com uma estrutura de espinélio inverso, não sendo incomum ser encontrado como bolhas ou lamelas de exsolução dentro da magnetita (ver também Tabela 16.2). Maghemita, γFe_2O_3, dimorfo de hematita. Formado pelo intemperismo ou oxidação de baixa temperatura de espinélios contendo íon ferroso, geralmente magnetita. A *martita*, hematita pseudomórfica sobre a magnetita.

FIGURA 16.26 Série de solução sólida e sua extensão entre os óxidos do sistema TiO_2-FeO-Fe_2O_3. A extensão da solução sólida entre as composições finais é mostrada pelas linhas sólidas, para assembleias minerais sintetizadas em laboratório aproximadamente a 600°C. A temperaturas mais elevadas, a extensão da solução sólida é consideravelmente aumentada, por exemplo, como na série da pseudobrookita e a ilmenita-hematita. Ausência de solução sólida aproximadamente a 600°C é apresentada pelas linhas tracejadas. Comparar com Fig. 16.16. (Compilada de Haggerty, S.E. 1976. Oxidation of opaque mineral oxides in terrestrial igneous rocks. Oxide Minerals, *Reviews in Mineralogy*. Mineralogical Society of America, Washington, D.C.)

Franklinita – (Zn,Fe,Mn)(Fe,Mn)$_2$O$_4$

Cristalografia. Isométrico; $4/m\bar{3}2/m$. Cristais são octaédricos (ver Fig. 16.27) com truncamentos dodecaédricos: geralmente arredondadas. Também maciça, granulometria fina ou grossa, em grãos arredondados.

Fd3m; a=8,42Å; Z=8. *ds*: 2,51(10), 1,610(10), 1,480(9), 1,378(6), 1,091(6)

Propriedades físicas. **D** 6. **d** 5,15. *Brilho* metálico. *Cor* preto-ferro. *Traço* castanho-avermelhado ou castanho-escuro. Levemente magnética.

Composição e estrutura. Dominantemente $ZnFe_2O_4$, mas sempre com alguma substituição do Zn por Fe^{+2} e Mn^{+2}, e Fe^{+3} pelo Mn^{+3}. Análises mostram uma ampla variação na proporção dos vários elementos. A estrutura da franklinita é a de um espinélio normal (ver página 399 e Figs. 16.5 e 16.6).

Características diagnósticas. Assemelha-se com a magnetita mas somente levemente magnética e tem um risco castanho-escuro. Geralmente identificada pela sua associação característica com wilemita e zincita.

Ocorrência. A franklinita, com pequenas exceções, está confinada aos depósitos de zinco em Franklin, Nova Jersey, onde, encontra-se num calcário granular, está associada com zincita e wilemita.

Uso. Como um minério de zinco e manganês. O zinco está convertido em zinco branco, ZnO, e o resíduo é derretido formando uma liga de ferro e manganês, *ferro especular*, utilizada na manufatura do aço.

Nome. De Franklin, Nova Jersey.

CROMITA – $FeCr_2O_4$

Cristalografia. Isométrico; $4/m\bar{3}2/m$. Hábito octaédrico, mas cristais são pequenos e raros. Geralmente maciça, de granular a compacta.

Fd3m; a=8,36Å; Z=8. *ds*: 4,83(4), 2,51(10), 2,08(5), 1,602(6), 1,473(8)

Propriedades físicas. **D** $5\frac{1}{2}$. **d** 4,6 *Brilho* metálico a submetálico, frequentemente resinoso. *Cor* preto-ferro a preto-acastanhado. *Traço* castanho-escuro. Subtranslúcido. *Óptica*: n=2,16.

Composição e estrutura. Para $FeCr_2O_4$,FeO 32,0%, Cr_2O_3 68,0%. Algum Mg está sempre presente substituindo o Fe^{+2} e algum Al e Fe^{+3} podem substituir o cromo.

Há uma extensa solução sólida entre a cromita e a magnesiocromita, $MgCr_2O_4$. A estrutura da cromita é aquela de um espinélio normal (ver página 399 e Figs. 16.5 e 16.6).

Características diagnósticas. O brilho submetálico geralmente diferencia a cromita. Frequentemente aparece granular, com alteração verde brilhante (óxido de Cr).

Ocorrência. A cromita é um constituinte comum de peridotitos e outras rochas ultrabásicas e dos serpentinitos deles derivados. Um dos primeiros minerais a serem separados a partir do magma em resfriamento; acredita-se que grandes depósitos do minério cromita são derivados desta diferenciação magmática. Por exemplo, o complexo ígneo de Bushweld,

FIGURA 16.27 Franklinita. Franklin, Nova York (Museu de Mineralogia de Harvard).

na África do Sul, e o Grande Dique, do Zimbabue contêm muitos veios de cromita inclusos nos piroxenitos. Associam-se com olivina, serpentinita e coríndon.

Os países importantes por sua produção são África do Sul, Turquia, Cazaquistão e Índia. A cromita é encontrada apenas esparsamente nos Estados Unidos, mas no passado, Pensilvânia, Mariland, Carolina do Norte, Wyoming, Califórnia, Alasca e Oregon foram pequenos produtores. Durante a Segunda Guerra Mundial, bandas de cromita de baixo teor foram mineradas no complexo ígneo de Stillwater, Montana.

Uso. É o único minério de cromo. Minérios de cromita são agrupados em três categorias – metalúrgica, refratária e química – com base no seu conteúdo em cromo e sua relação Cr/Fe. Como metal, o cromo é utilizado em liga com o ferro fornecendo ao aço propriedades combinadas de elevada dureza, grande tenacidade e resistência a ataques químicos. O cromo é um constituinte maior no aço inoxidável (ver Quadro 16.1). *Nicrome*, uma liga do Ni e Cr, que é utilizada como resistência em equipamentos de aquecimento elétrico. O cromo é amplamente utilizado em equipamentos de chumbagem, acessórios para automóveis, e assim por diante.

Devido ao seu caráter refratário, a cromita é cortada em tabletes para os isolamentos dos fornos metalúrgicos. Os tabletes são geralmente feitos de cromita natural e alcatrão de carvão, mas algumas vezes de cromita com caulim, bauxita e outros minerais. O cromo é um constituinte de determinados pigmentos de cor verde, amarela, laranja e vermelho e no $K_2Cr_2O_7$ e $Na_2Cr_2O_7$, os quais são utilizados como mordentes na fixação de corantes.

Espécies semelhantes. *Magnesiocromita*, $MgCr_2O_4$, é semelhante à cromita tanto na ocorrência como na aparência.

Nome. Assim denominada em referência a sua composição.

Crisoberilo – $BeAl_2O_4$

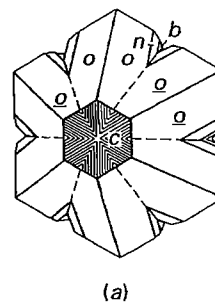
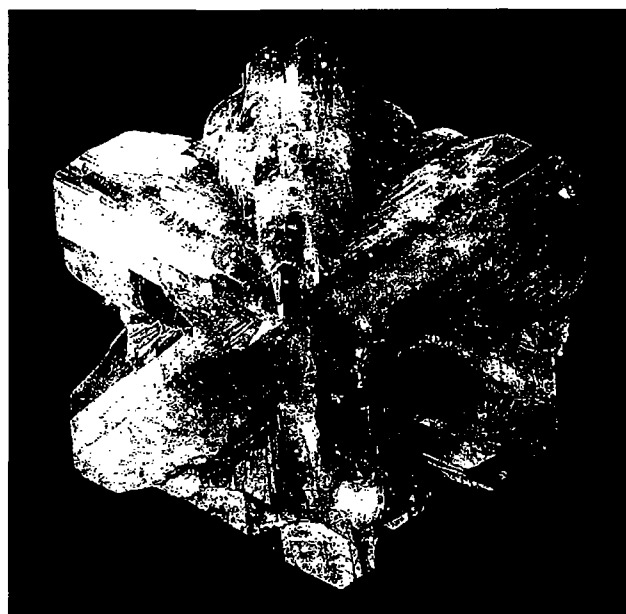
Cristalografia. Ortorrômbico; $2/m2/m2/m$. Geralmente em cristais tabulares em {001}, as faces dos quais são estriadas paralelamente a [100]. Comumente maclados em [130], originando aparência pseudo-hexagonal (Fig. 16.28a e b).

(a)

(b)

FIGURA 16.28 (a) Maclas cíclicas do crisoberilo. (b) Crisoberilo, macla cíclica. De Minas Gerais, Brasil. Amostra com 4,6 cm de altura. (Fotografia cortesia de Jeff Scovit, coleção © Jeff Scovit.)

Pmnb; a=5,47, b=9,39, c=4,42Å; Z=4. *ds*: 3,24(8), 2,33(8), 2,57(8), 2,08(10), 1,61(10).

Propriedades físicas. *Clivagem* {110}. **D** $8\frac{1}{2}$. **d** 3,65-3,8, *Brilho* vítreo. *Cor* vários tons de verde, marrom, amarelo; pode ser vermelho em luz transmitida. *Óptica*: (+), α= 1,746, β= 1,748, β= 1,756; 2V= 45°; X=c, Y=b.

Alexandrita é a variedade gemológica, verde-esmeralda em luz natural, mas vermelha a púrpura em luz transmitida e geralmente vermelha em luz artificial. *Olho-de-gato* ou *cimofana* é uma variedade com "chatoyance" que, quando lapidada em cabuchão oval ou arredondado, mostra uma estreita banda de luz na sua superfície. O efeito resulta de minúsculas cavidades semelhantes a tubos ou inclusões aciculares paralelas ao eixo *c*.

Composição e estrutura. BeO 19,8%, Al_2O_3 80,2%, Be 7,1%. A partir da sua fórmula, $BeAl_2O_4$, pareceria que o crisoberilo é um membro do grupo do espinélio. Contudo, devido à pequena dimensão do Be^{+2}, o crisoberilo tem uma estrutura de mais baixa simetria. Consiste em átomos de oxigênio em empacotamento hexagonal fechado com o Be em coordenação 4 com o O e o Al e em coordenação 6 com O. Morfologicamente e estruturalmente, o crisoberilo é muito semelhante à olivina $(Mg,Fe)_2SiO_4$. Be está na mesma coordenação como Si, e Al na mesma coordenação como Fe^{+2} ou Mg. O arranjo hexagonal fechado do O no crisoberilo leva a um retículo pseudohexagonal, ângulos e maclamento.

Características diagnósticas. Caracterizado pela sua elevada dureza, sua cor verde-esmeralda a amarelada e seus cristais maclados.

Ocorrência. O crisoberilo é um mineral raro. Ocorre em rochas graníticas, pegmatitos e xistos micáceos ricos em Be. Frequentemente em areias e cascalhos de rios. Os mais famosos depósitos aluviais de gemas encontram-se no Brasil e no Sri Lanka; a variedade alexandrita vem dos Montes Urais e do Brasil. Nos Estados Unidos, o crisoberilo com qualidade de gema é raro, mas tem sido encontrado no condado de Oxford e também no Maine; Hadam, Connecticut; e Greenfield, Nova York. Recentemente encontrado também no Colorado.

Uso. Como gema. As pedras comuns de cor verde-amarelada são de baixo custo; as variedades alexandrita e olho-de-gato são gemas de elevado valor (ver Capítulo 20).

Nome. *Crisoberilo* significa *berilo dourado*. *Cimofana* é derivado de duas palavras gregas significando *onda* e *aparecer*, em referência ao efeito chatoyance. *Alexandrita* foi denominada em honra de Alexandre II da Rússia.

Ferrocolumbita – ferrotantalita – $(Fe,Mn)Nb_2O_6$ - $(Fe,Mn)Ta_2O_6$

Cristalografia. Ortorrômbico; $2/m2/m2/m$. Geralmente em cristais. O hábito é prismático curto ou tabular afinado em {010}; frequentemente em formas quadradas devido ao desenvolvimento proeminente de {100} e {010} (Fig. 16.29). Também em maclas com formas de coração, maclada em {201}.

Pcan; a=5,74, b=14,27, c=5,09Å; Z=4. *ds* para ferrocolumbita: 3,66(7), 2,97(10), 1,767(6), 1,735(7), 1,712(8).

Propriedades físicas. *Clivagem* {010} boa. **D** 6. **d** 5,2-7,9, com variações na composição, aumentando com o incremento na porcentagem de Ta_2O_5 (Fig. 16.30). *Brilho* submetálico. *Cor* preto-ferro frequentemente iridescente. Risco vermelho-escuro a preto. Subtranslúcido.

Composição e estrutura. Existe uma completa solução sólida da *ferrocolumbita*, $(Fe,Mn)Nb_2O_6$ para a *ferrotantalita*, $(Fe,Mn)Ta_2O_6$. Frequentemente contém pequenas quantidades de Sn e W. Uma variedade conhecida como *manganotantalita* é essencialmente tantalita com Mn^{+2} substituindo a maior parte do Fe^{+2}. Na estrutura, cadeias octaédricas de $(Mn,Fe)O_6$ e $(Ta,Nb)O_6$ existem onde os octaedros unem-se pelo compartilhamento das arestas. As cadeias são unidas entre si por vértices comuns.

Características diagnósticas. Reconhecido geralmente por sua cor preta com risco de coloração mais clara e elevada densidade relativa. Diferencia-se da volframita pela densidade relativa inferior e clivagem menos distinta.

Ocorrência. O mineral ocorre em rochas graníticas e pegmatitos, associado com quartzo, feldspato, mica, turmalina, berilo, espodumênio, cassiterita, volframita, microlita e monazita.

Localidades notáveis pela sua ocorrência são o Lago Bernie, Manitoba, Canadá; Congo; Nigéria; Brasil; próximo de Mosss, Noruega; Bodenmais, Bavária, Alemanha; Montanhas Ilmen, Rússia. Oeste da Austrália (*manganotantalita*); e Madagascar. Nos Estados Unidos, é encontrado em Standish, Maine; Hadam, Middletown e Branchville, Connecticut; no Condado Amelia, Virginia; Condado Mitchell, Carolina do Norte; Black Hills, Dakota do Sul; e próximo de Canon City, Colorado.

Uso. Fonte de tântalo e nióbio. Devido a sua resistência à corrosão ácida, o tântalo é utilizado em equipamentos químicos, em cirurgias para placas do cérebro e suturas, também em algumas ferramentas e em tubos eletrônicos. O nióbio tem seu uso principal em aços de alta velocidade soldáveis,

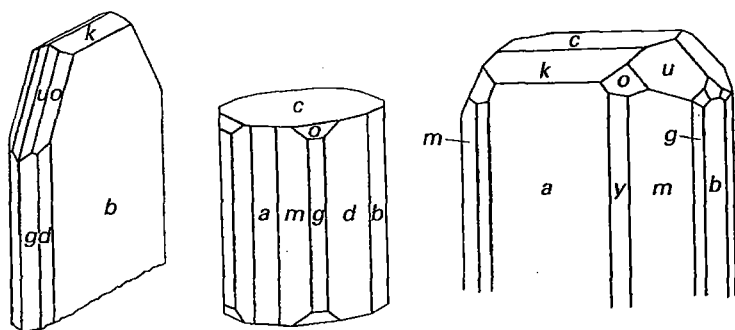



FIGURA 16.29 Cristais de ferrocolumbita-ferrotantalita.

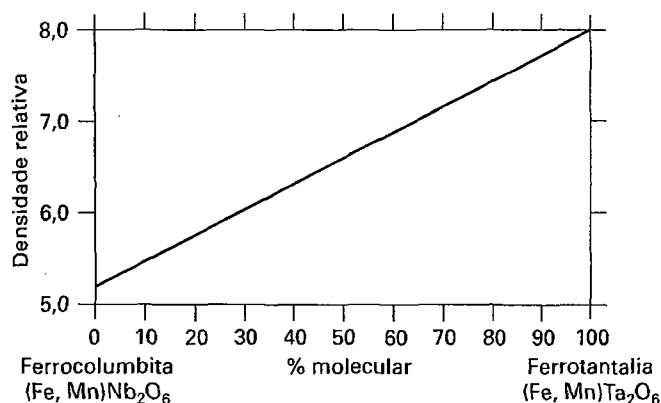



FIGURA 16.30 Ferrocolumbita-ferrotantalita. Variação da densidade relativa com a composição.

aços inoxidáveis e ligas resistentes a altas temperaturas, tais como as utilizadas em turbinas de gás da indústria aeronáutica.

Nome. *Columbita* de Colúmbia, outro nome dado à América, onde as amostras originais foram obtidos. *Tantalita* vem do personagem mitológico Tântalus em referência à dificuldade de se dissolver em ácido.

Espécies semelhantes. *Microlita*, $Ca_2Ta_2O_6(O,OH,F)$, é encontrada em pegmatitos; *pirocloro*, $(Ca,Na)_2(Nb,Ta)_2O_6(O,OH,F)$, e *fergusonita*, $YnbO_4$, um óxido de nióbio, tântalo, e terras-raras (representada pelo *Y* na fórmula da fergusonita) são encontradas associadas com rochas alcalinas.

HIDRÓXIDOS

Brucita – $Mg(OH)_2$

Cristalografia. Hexagonal; $\bar{3}2/m$. Cristais geralmente são tabulares em {0001} e podem exibir pequenos truncamentos romboédricos. Geralmente foliada (Fig. 16.31), maciça.

*C*3*m*; a=3,13, c=4,74Å; Z=1. *ds*:4,74(8), 2,37(10), 1,793(10), 1,372(7), 1,189(9).

Propriedades físicas. *Clivagem* {0001} perfeita. Folhas flexíveis mas não elásticas. Séctil. **D** $2\frac{1}{2}$. **d** 2,39. *Brilho* nacarado na base, vítreo a graxo em qualquer outra face. *Cor* branca, cinza, verde-claro. Transparente a translúcido. *Óptica*: (+), ω= 1,566, ε= 1,581.

Composição e estrutura. Para $Mg(OH)_2$: MgO 69,0%, H_2O 31,0%. Fe^{+2} e Mn^{+2} podem substituir o Mg. A estrutura está ilustrada na Fig. 16.7. Uma clivagem {0001} perfeita é paralela às camadas octaédricas. Por aquecimento, a brucita transforma-se em periclásio (MgO).

Características diagnósticas. Reconhecida por sua natureza foliada, cor clara e brilho nacarado na face de clivagem. Diferencia-se do talco por sua elevada dureza e ausência de tato gorduroso, e da mica, por ser inelástica.

Ocorrência. A brucita é encontrada associada com serpentina, dolomita, magnesita e cromita; como produto de alteração dos silicatos de magnésio e do periclásio, especialmente serpentina. Também é encontrada em calcários recristalizados.

Localidades notáveis pela sua ocorrência estão em Unst, uma das ilhas Shetland, Escócia, e Aosta, Itália. Nos Estados Unidos, é encontrada na mina de ferro Tilly Foster, Brewster, Nova York; na Mina Wood, Texas, Pensilvânia; e em Gabbs, Nevada.

Uso. A brucita é utilizada como um material bruto para refratários magnesianos e é uma fonte menor de magnésio metálico.

Nome. Em homenagem ao veterano mineralogista norte-americano, Archibald Bruce.

Espécies semelhantes. *Gibbsita*, $Al(OH)_3$, um dos três óxidos de Al que são os principais constituintes da bauxita. A estrutura da gibbsita é semelhante à da brucita, com vacância de um terço das posições octaédricas para os cátions (comparar com Fig. 16.2a).

MANGANITA – MnO(OH)

Cristalografia. Monoclínico; 2/*m* (pseudo-ortorrômbico). Cristais são geralmente prismáticos, paralelos a *c* e verticalmente estriados (Figs. 16.32 e 16.33). Frequentemente colunares a grosseiramente fibroso. Maclado em {011} tanto por maclas de contato como de penetração.

$B2_1/d$; a=8,84, b=5,23, c=5,74Å; Z=8. *ds*: 3,38(10), 2,62(9), 2,41(6), 2,26(7), 1,661(9).

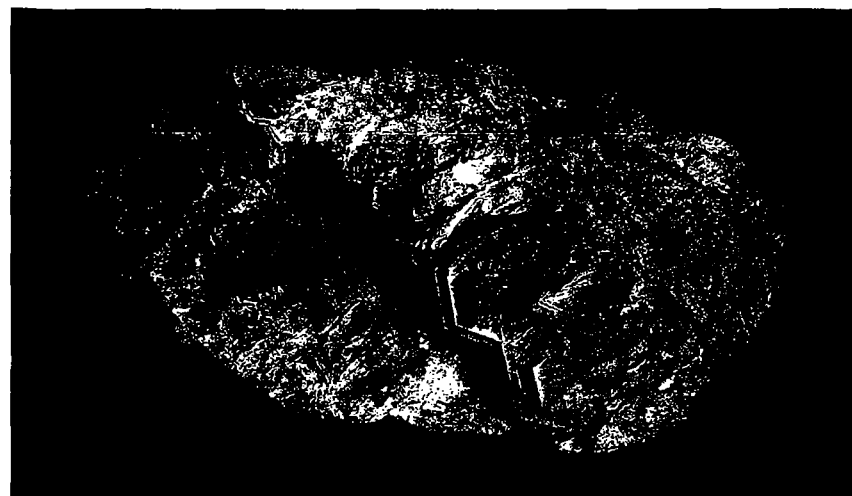



FIGURA 16.31 Cristais de brucita. Mina Wood, Texas. Pensilvânia (Museu de Mineralogia de Harvard).

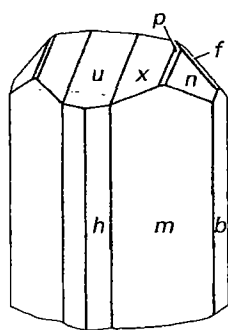



FIGURA 16.32 Manganita.

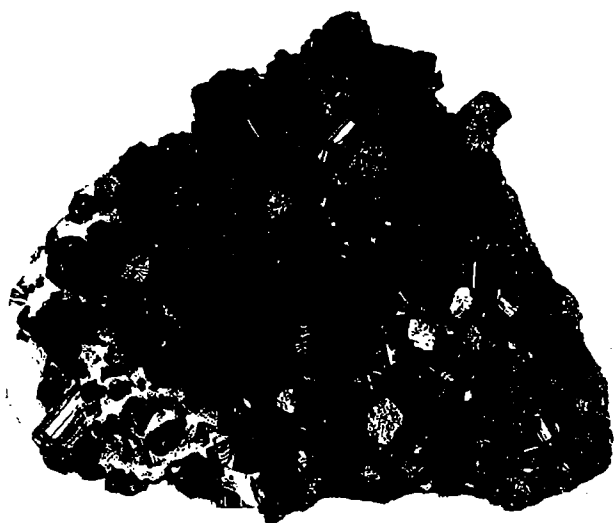
Propriedades físicas. *Clivagem* {010} perfeita, {110} e {001} boas. **D** 4. **d** 4,3. *Brilho* metálico. *Cor* cinza-aço a preto-ferro, ver Estampa III, nº2. *Traço* marrom-escuro. Opaco.

Composição e estrutura. Mn 62,4%, O 27,3%, H_2O 10,3%. A estrutura consiste em um empacotamento hexagonal de oxigênio e grupos de $(OH)^-$ com Mn^{+3} em coordenação octaédrica com O^{-2} e $(OH)^-$. Neste aspecto, a estrutura é semelhante àquela do diásporo (ver Fig. 16.8); contudo, a distribuição dos cátions é completamente diferente.

Características diagnósticas. Reconhecida principalmente por sua cor preta e cristais prismáticos. Dureza (4) e traço marrom a distinguem da pirolusita.

Ocorrência. A manganita é encontrada associada com outros óxidos de manganês em depósitos formados por águas meteóricas. Encontrada frequentemente em veios hidrotermais de baixa temperatura associados com barita, siderita e calcita. Frequentemente altera-se para pirolusita.

Ocorre em Ilfeld, Montanhas Harz, Alemanha, em cristais belos; também em Ilmenau, Turíngia, Alemanha, e Cornualha, Inglaterra. Nos Estados Unidos, é encontrada em Negaunee, Michigan, e no Canadá, na Nova Escócia.

Aplicação. Minério de manganês de importância secundária.

Nome. Assim denominada em referência à sua composição.

Romanechita – $(Ba,H_2O)_2(Mn^{+4},Mn^{+3})_5O_{10}$

Cristalografia. Monoclínico; 2/*m*. Maciço, botrioide, estalactítico (Fig. 16.34). Parece amorfa.

*P*222; *a*=9,45, *b*=13,90, *c*=5,72Å; *Z*=2. *ds*: 3,46(7), 2,87(7), 2,41(7), 2,190(10), 1,820(7).

Propriedades físicas. **D** 5-6. **d** 3,7-4,7. *Brilho* submetálico. *Cor* preta. *Traço* preto-acastanhado. Opaca.

Composição e estrutura. Pequenas quantidades de Mg, Ca, Ni, Co, Cu e Si podem estar presentes. A estrutura é algo semelhante à do rutilo (Fig. 16.4), com complexas cadeias de octaedros de MnO,OH e grandes canais entre as cadeias adjacentes. Tanto o Ba como o H_2O adsorvidos estão localizados nestes canais. Após aquecimento a 600°C, a romanechita transforma-se em *holandita*, $Ba_2Mn_8O_{16}$ (ver Fig. 14.23).

Características diagnósticas. Diferencia-se dos outros óxidos de manganês por sua dureza mais elevada e forma botrioide, e da limonita por seu risco preto.

Ocorrência. A romanechita é um mineral secundário, frequentemente forma dendritos (Fig. 16.19); ocorre geralmente com pirolusita, e sua origem e associação são semelhantes às apresentadas por aquele mineral.

Uso. É um minério de manganês. (Ver pirolusita.)

Espécies semelhantes. Muitas das massas botrioides duras antigamente denominadas *psilomelano* sabe-se agora serem uma mistura de inúmeros óxidos de manganês dos quais a romanechita é o maior constituinte. Alguns dos outros minerais geralmente presentes na mistura são *criptomelano*, KMn_8O_{16}, *manjiroita*, $(Na,K)Mn_8O_{16}\cdot nH_2O$, e *todorokita* $(Mn,Ca,Mg)Mn_3O_7\cdot H_2O$. A presença destes e de outros minerais explica os óxidos de Na, K, Ca, Co, Cu, Al e Fe reportados em análises químicas do psilomelano.

Nome. Da localidade de Romanèche, França.

FIGURA 16.33 Manganita, Ilfeld, Alemanha (Museu de Mineralogia de Harvard).

FIGURA. 16.34 Romanechita. Ironwood, Michigan (Museu de Mineralogia de Harvard).

Diásporo – αAlO(OH)

Cristalografia. Ortorrômbico; 2/*m*2/*m*2/*m*. Cristais geralmente são finos, tabulares paralelamente a {010}; algumas vezes alongados em [001]. Laminado, folheado, maciço, disseminado.

Pbnm; *a*=4,41, *b*=9,40, *c*=2,84Å; *Z*=4. *ds*: 3,98(10), 2,31(8), 2,12(7), 2,07(7), 1,629(8).

Propriedades físicas. *Clivagem* {010} perfeita. **D** $6\frac{1}{2}$-7. **d** 3.35-3.45. *Brilho* vítreo exceto nas faces de clivagem, onde é nacarado. *Cor* branca, cinza, amarelada, esverdeada. Transparente a translúcida. *Óptica* (+), α = 1,702, β= 1,722, γ=1,750; 2*V*=85°; *X* = *c*, *Y*= *b*; *r* < *v*.

Composição e estrutura. Al_2O_3 85%, H_2O 15%. A estrutura está ilustrada na Fig. 16.8 e consiste em Al em coordenação 6 com oxigênio e OH^- formando octaedros de $Al_2(OH)_3$. A estrutura da *boehmita*, γAlO(OH), é apresentada na Fig. 16.9.

Características diagnósticas. Caracterizada por sua boa clivagem, seu hábito laminado e sua elevada dureza.

Ocorrência. O diásporo está geralmente associado com coríndon no esmeril, na dolomita e em clorita xistos. Na sua forma maciça de granulometria fina é o componente principal de muitas bauxitas.

Localidades notáveis são Mugla, Turquia; a ilha de Naxos, Grécia; e Postmasburg, África do Sul. Nos Estados Unidos, é encontrada no Condado de Chester, Pensilvânia; em Chester, Massachusetts; e com alunita, formando massas rochosas no monte Robinson, Rosite Hills, Colorado. É encontrada abundantemente nas argilas bauxíticas e aluminosas de Arkansas, Missouri, e outros pontos dos Estados Unidos.

Uso. Como refratário.

Nome. Derivada da palavra grega *diaspora* significando *espalhar*, em referência a sua decrepitação quando aquecida.

GOETHITA – αFeO(OH) IV

Cristalografia. Ortorrômbico; 2/*m*2/*m*2/*m*. Raramente em cristais prismáticos distintos, verticalmente estriados. Frequentemente achatados paralelamente a {010}. Em cristais aciculares. Também maciça, reniforme, estalactítica, em agregados fibrorradiados (ver fotografia bem no início deste capítulo). Foliado. O denominado bog ore* é geralmente solto e poroso.

Pbnm; *a*= 4,65, *b*=10,02, *c*=3,04Å; *Z*=4. *ds*: 4,21(10), 2,69(8), 2,44(7), 2,18(4), 1,719(5).

Propriedades físicas. *Clivagem* {010} perfeita. **D** 5-$5\frac{1}{2}$. **d** 4,37; pode chegar a apenas 3,3 em material impuro. *Brilho* adamantino a sem brilho, sedoso em certas variedades finas, escamosas ou fibrosas. *Cor* castanho-amarelada a castanho-escuro, ver Estampa III, nº3. *Traço* castanho-amarelado. Subtranslúcido

Composição e estrutura. Fe 62,9%, O 27,0%, H_2O 10,1%. Mn está frequentemente presente em quantidades até 5%. As variedades maciças frequentemente contêm H_2O capilar ou adsorvida. A goethita é isoestrutural com diásporo (ver Fig. 16.8). *Lepidocrocita*, γFeO(OH), um polimorfo da goethita, é um mineral tabular e frequentemente é associado com goethita; é isoestrutural da boehmita.

Características diagnósticas. Diferencia-se da hematita pelo seu risco.

Ocorrência. A goethita é um dos minerais mais comuns sendo tipicamente formado sob condições oxidantes como produto de intemperismo de minerais com ferro. Também forma-se como um precipitado direto inorgânico ou biogênico da água e está espalhado como um depósito em bogs e fontes. A goethita forma o gossan ou "chapéu de ferro" sobre veios metalíferos (ver Quadro 15.3). Grandes quantidades de goethita têm sido encontradas como mantos de laterita residual resultante do intemperismo de serpentina.

A goethita em algumas localidades constitui um importante minério de ferro. É o principal constituinte do *minette*, minério valioso da Alsácia-Lorena, França. Outras notáveis localidades europeias são: Eiserfeld na Westfália, Alemanha; Pribam, Boêmia, República Tcheca; e na Cornualha, Inglaterra. Grandes depósitos de lateritas ricas em ferro compostas essencialmente de goethita são encontradas nos distritos de Mayari e Moa em Cuba.

Nos Estados Unidos, a goethita é comum nos depósitos de hematita do Lago Superior e tem sido obtida em belas amostras em Negaunee, próximo de Marquette, Michigan. A goethita é encontrada em calcários com ferro ao longo das Montanhas Apalaches, do oeste de Massachusetts até mais ao sul de Alabama. Estes depósitos são particularmente importantes no Alabama, Geórgia, Virginia e Tennessee. Material finamente cristalizado ocorre com o quartzo esfumaçado e microclínio no Colorado em Florissant e na região de Pike Peaks.

Uso. Como minério de ferro (ver Quadro 16.1)

Nome. Em homenagem a Goethe, o poeta e filósofo alemão.

Espécies semelhantes. *Limonita*, FeO·OH·nH_2O, é utilizado principalmente como um termo de campo para designar os óxidos de ferro hidratados de identificação incerta.

BAUXITA[2] – Uma mistura de diásporo, gibbsita e boehmita

Cristalografia. Uma mistura de minerais. Pisolítica, em grãos concrecionais arredondados (Fig. 16.35): também maciça, terrosa, semelhante a material argiloso.

Propriedades físicas. **D** 1-3. **d** 2-2,55. *Brilho* fosco a terroso. Cor branca, cinza, amarela e vermelha. Translúcido.

Composição. Mistura de óxidos hidratados de alumínio em várias proporções. Algumas bauxitas são muito próximas da composição da gibbsita, $Al(OH)_3$ (ver brucita, "Espécies semelhantes"), mas a maioria é uma mistura e geralmente contém algum Fe. Como resultado, a bauxita não é um mineral e deve ser utilizada somente como um nome de rocha. Os principais constituintes da rocha bauxita são a *gibbsita* (ver Fig. 16.36); *boehmita*, γAlO(OH) (ver Fig. 16.9), e *diásporo*, αAlO(OH) (ver Fig. 16.8), qualquer uma das quais pode ser dominante.

---

* N. de R.T.: Minério de ferro encontrado em zonas pantanosas, conhecido como hematita parda.

[2] Embora a bauxita não seja uma espécie mineral, foi aqui descrita por sua importância como um minério de alumínio.

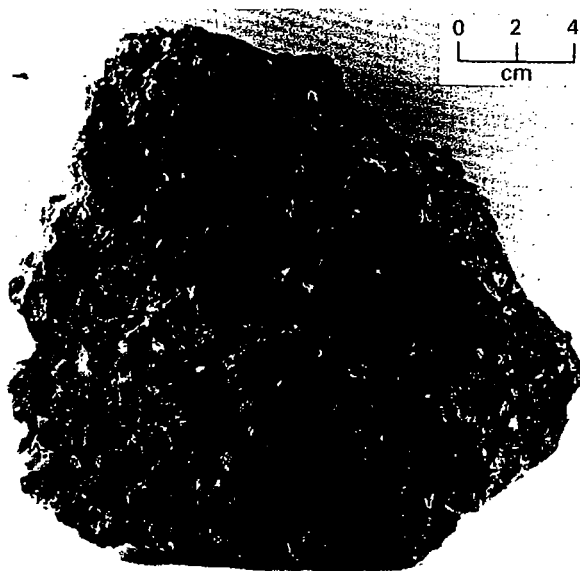



FIGURA 16.35 Bauxita pisolítica. Bauxite, Arkansas.

Características diagnósticas. Pode usualmente ser reconhecida pelo seu caráter pisolítico.

Ocorrência. A bauxita é de origem supergênica, geralmente produzida por prolongado intemperismo e lixiviação de sílica a partir de rochas com alumínio sob condições climáticas tropicais a subtropicais. Também pode ser derivada do intemperismo de calcários com argilas. Aparentemente, originou-se como um precipitado coloidal. Pode ocorrer *in situ* como um derivativo direto da rocha original, ou pode ter sido transportada e depositada numa formação sedimentar. Nos trópicos, depósitos conhecidos como *lateritas*, consistindo predominantemente em hidróxidos de alumínio e óxidos férricos, são encontrados nos solos residuais. Variam amplamente quanto a composição e pureza, mas muitas são fontes valiosas de alumínio e ferro.

FIGURA 16.36 Micrografia ao microscópio eletrônico de varredura de cristais prismáticos de pequena dimensão de gibbsita (monoclínica) observados na bauxita do Suriname, América do Sul. (Cortesia de H.H. Murray, Universidade de Indiana.)

A bauxita ocorre em uma grande área no sul da França, um importante distrito em Baux, próximo de Arles, França. Os principais produtores mundiais são Austrália, Guiné, Brasil, Jamaica e China. Outros grandes países produtores são Índia, Rússia, Cazaquistão e Venezuela. Nos Estados Unidos, os depósitos principais são encontrados no Arkansas, na Geórgia e no Alabama. No Arkansas, a bauxita foi formada pela alteração de um sienito nefelínico.

Uso. O minério do alumínio. oitenta e cinco por cento da bauxita produzida são consumidos como minério de alumínio. Devido à sua baixa densidade e grande resistência, o alumínio tem sido adaptado para muitos usos. Estampas, tubos e peças moldadas em alumínio são utilizadas em automóveis, aeronaves e vagões ferroviários, onde um peso menor é desejável. É manufaturado como utensílios de cozinha, recipientes para alimentos, eletrodomésticos e mobiliário. O alumínio está substituindo o cobre em parte das linhas de transmissão elétrica. Ele pode formar ligas com o cobre, magnésio, zinco, niquel, silício, prata e estanho. Outros usos são nas tintas, folhas de alumínio e nos numerosos sais.

O segundo maior uso da bauxita está na produção de Al_2O_3, utilizado como um abrasivo. Também é utilizado nos refratários aluminosos. Alumina sintética também é utilizada como o principal componente da porcelana resistente ao calor, como em velas de ignição.

Nome. De sua ocorrência em Baux, França.*

HALOGENETOS

HALITA - NaCl

Cristalografia. Isométrico; $4/m\bar{3}2/m$. Hábito cúbico, ver Estampa III, nº 4: outras formas são muito raras. Alguns cristais têm cavidades em forma de cunha** (Fig. 16.37). Encontrada em cristais ou massas granulares cristalinas com clivagem cúbica, conhecida como *sal-gema*. Também maciça, granular a compacta.

*Fm*3*m*; a=5,640Å; Z=4. *ds*: 2,82(10), 1,99(4), 1,628(2), 1,261(2), 0,892(1)

Propriedades físicas. *Clivagem* {001} perfeita. **D** $2\frac{1}{2}$. **d** 2,16. *Brilho* transparente a translúcido, graxo. *Cor* incolor a branca, ou quando impura pode ter tons de amarelo, vermelho, azul, púrpura. *Sabor* salgado. *Óptica*: n= 1,544.

Composição e estrutura. Na 39,3%, Cl 60,7% Geralmente apresenta impurezas, tais como sulfatos e cloretos de magnésio e cálcio. A estrutura da halita está ilustrada nas Figs. 16.10 e 4.17. Esta estrutura existe em um grande número de compostos *XZ* com a relação de raio entre 0,41 e 0,73.

* N. de R.T.: A pronúncia correta é "bauchita".

** N. de R.T.: Mais precisamente de tremonha.

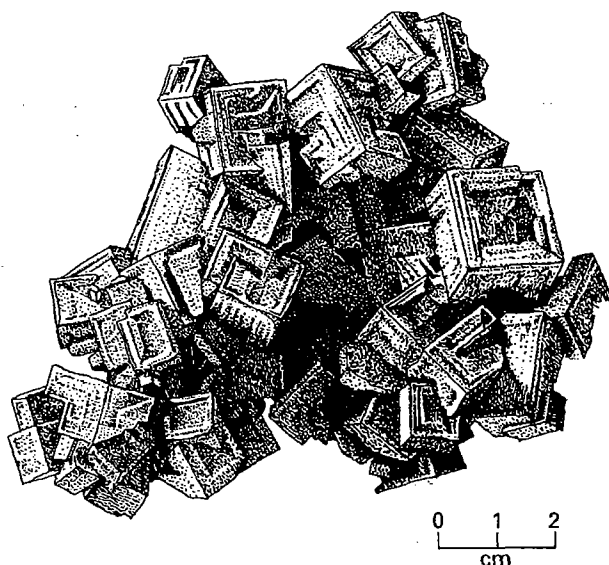



FIGURA 16.37 Halita, cristais com cavidades em forma de cunha (tremonha).

Características diagnósticas. Caracterizada por sua clivagem cúbica e gosto, e diferencia-se da silvita por seu sabor menos amargo.

Ocorrência. A halita é um mineral comum, ocorrendo em camadas extensas ou massas irrregulares, precipitadas a partir da evaporação junto com gipsita, silvita, anidrita e calcita. Apresenta-se dissolvida em águas de fontes salgadas, lagos salgados e no oceano. É o sal mais abundante presente nos depósitos do tipo *playa* de bacias confinadas.

Os depósitos de sal foram formados pela evaporação gradual e ressecamento final de corpos fechados de água salgada (ver Quadro 16.2). As camadas de sal formadas desta forma podem ser subsequentemente cobertas por outros depósitos sedimentares e gradualmente soterradas pelas camadas assim formadas. A espessura das camadas de sal pode variar de poucos metros até aproximadamente 60 metros, e estima-se que algumas tenham sido soterradas por mais de 10 000 metros de estratos sobrejacentes.

Extensos depósitos acamadados de sal estão amplamente distribuídos pelo mundo e são minerados em mais de 110 países. Importante produção vem da China, Índia, Austrália, França, do Canadá e México.

Os Estados Unidos são os maiores produtores mundiais; o sal em quantidades comerciais é, ou já foi, produzido em todos os estados, tanto em depósitos de sal-gema como por evaporação de águas salgadas. Espessas camadas de sal estendem-se do estado de Nova York até Ontário, no Canadá, e até Michigan. O sal é recuperado dessas camadas em muitas localidades. Depósitos notáveis também são encontrados em Ohio, Kansas e Novo México, e no Canadá – na Nova Escócia e Saskatchewan. O sal é obtido pela evaporação das águas dos mares na Califórnia e Texas e das águas do Grande Lago Salgado em Utah.

O sal é também produzido nos *domos de sal*, massas do tipo *chaminé* aproximadamente verticalizadas que ascenderam rumo à superfície a partir de uma camada subjacente de sal já que o sal é menos denso em relação às rochas adjacentes. Anidrita, gipsita e enxofre nativo estão geralmente associados com domos de sais. Prospecção geofísica de petróleo frequentemente tem localizado diversas centenas de domos de sal ao longo da costa do Golfo da Luisiânia e do Texas e mesmo para dentro do golfo. Lá, o sal foi depositado em uma bacia rifte de idade jurássica até uma espessura de aproximadamente 1 500 m. Estruturas criadas por estes domos são armadilhas para óleo e gás. Domos de sal também são encontrados na Alemanha, Romênia, Espanha e Irã. No Irã, em um área completamente árida, o sal que se deslocou para a superfície não é dissolvido, mas move-se como uma geleira de sal.

Uso. A halita tem seu maior uso na indústria química onde é fonte de sódio e cloro para a fabricação de ácido clorídrico e um grande número de compostos com sódio.

Sal é utilizado extensivamente em seu estado natural para curtir couros, em fertilizantes, em alimentação de animais de criação, para derreter neve em rodovias e no extermínio de ervas daninhas. Somando-se a sua função doméstica, o sal entra na preparação de alimentos de vários tipos, tais como a preservação da manteiga, queijo, peixe e carne.

Nome. Halita vem da plavra grega *halos*, significando *sal*.

SILVITA – KCl

Cristalografia. Isométrico; $4/m\bar{3}2/m$. Cubo e octaedro frequentemente em combinação. Geralmente em massas cristalinas granulares exibindo clivagem cúbica; compacta.

Fm3m; a=6,293Å; Z=4. *ds*: 3,15(10), 2,22(6), 1,816(2), 1,470(2), 1,282(4).

Propriedades físicas. *Clivagem* {001} perfeita. **D** 2. **d** 1.99. Transparente quando pura. *Cor* incolor a branca; também tons de azul, amarelo, ou vermelho a partir das impurezas. Facilmente solúvel em água. Sabor salgado, mas mais amargo do que a halita. *Óptica*: n= 1,490.

Composição e estrutura. K 52,4%, Cl 47,6%. Pode conter NaCl misturado. A silvita tem a estrutura do NaCl (ver Fig. 16.10), mas devido à diferença no raio iônico do Na^+ (1,02 Å) e K^+(1,38 Å) há pequena possibilidade de solução sólida entre KCl e NaCl.

Características diagnósticas. Diferencia-se da halita por seu sabor mais amargo.

Ocorrência. A silvita tem a mesma origem, modo de ocorrência e associações que a halita mas é muito mais rara. Permanece em solução após a precipitação da halita e é um dos últimos sais a serem precipitados (ver Quadro 16.12).

É encontrada em quantidade e frequentemente bem cristalizada, associada com os depósitos de sal de Stassfurt, Alemanha. Nos Estados Unidos, encontra-se em grandes quantidades nos depósitos de sal do Permiano em Carlsbad, Novo Méxido, e no oeste do Texas. Mais recentemente, depósitos foram encontrados em Utah. As reservas mais importantes do mundo estão em Saskatchewan, Canadá, onde extensos depósitos acamadados têm sido encontrados em profundidades superiores a 900 metros.

Uso. É a fonte principal de compostos de potássio, os quais são predominantemente utilizados como fertilizantes (ver Quadro 17.1).

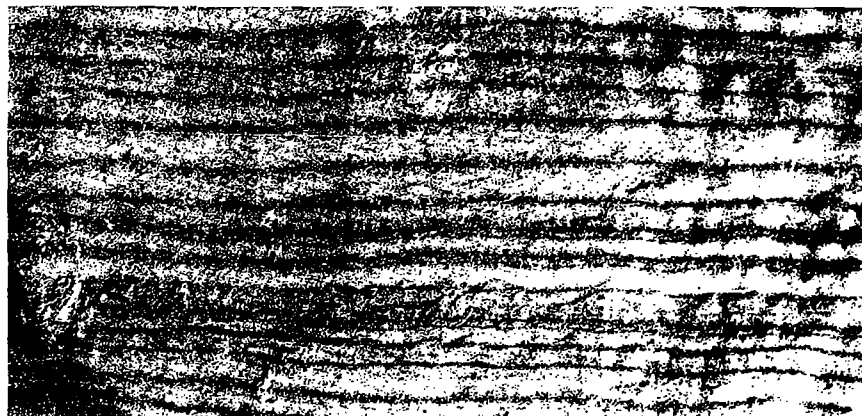
QUADRO 16.2 Minerais evaporíticos

Quando um corpo restrito de água do mar ou as águas de lagos salgados evaporam, os elementos em solução (ver tabela) são precipitados, surgindo o que é conhecido como evaporitos. Mais de 80 minerais (excluindo material clástico) já foram registrados nos evaporitos, e a maioria destes são cloretos, sulfatos, carbonatos e boratos. Apenas cerca de 11 deles são classificados como constituintes maiores (ver tabela). Após a evaporação, a sequência geral de precipitação é esta: um pouco de calcita (quando o volume original de água é reduzido para a metade por evaporação), gipsita ou anidrita (com o volume original reduzido a um quinto), halita (com o volume original reduzido a um décimo), e finalmente sulfatos e cloretos de Mg e K. Se todo o sal em uma coluna de 305 m for precipitado, deve formar 0,15 m de sulfato de cálcio, 3,6 m de NaCl, e 0,8 m de sais de K e de Mg, produzindo uma coluna de sal com 4,6 m de espessura.

A fotografia mostra alternância de bandas finas e regulares de calcita (bandas mais escuras na fotografia) alternando-se com gipsita (bandas mais claras) na sequência do Evaporito Castile, Permiano Superior do oeste do Texas e do Novo México. Mudanças sazonais na temperatura e/ou concentração iônica no corpo de água em evaporação resultam em ciclos regulares de precipitação mineral, e cada par é associado com a representação de um varve, o qual é a camada anual de sedimentação resultante da evaporação (Anderson, R.Y., W.E. Dean, Jr., D. W. Kirkland, e H. Snider, 1972, Permian Castile varved evaporite sequence. *Geological Society of America Bulletin* 83:59-86).

Constituintes iônicos maiores da água do mar e os minerais mais comuns numa sequência evaporítica*

	Água do mar comum (concentração dos íons em parte por milhão)	Minerais comuns em evaporitos marinhos
K^+	380	Halita – NaCl
Na^+	10.556	Silvita – KCl
Ca^{+2}	400	Carnallita – $KMGCl_3{\cdot}6H_2O$
Mg^{+2}	1.272	Anidrita – $CaSO_4$
Cl^{-1}	18.980	Gipsita – $CaSO_4{\cdot}2H_2O$
$(SO_4)^{-2}$	2.649	Langbeinita – $K_2Mg_2(SO_4)_3$
$(HCO_3)^{-1}$	140	Polialita – $K_2Ca_2Mg(SO_4)_4{\cdot}2H_2O$
Total	34.387	Kieserita – $MgSO_4{\cdot}H_2O$
		Calcita – $CaCO_3$
		Magnesita- $MgCO_3$
		Dolomita – $CaMg(CO_3)_2$

* Conforme Stewart, F.H. 1963. Marine Evaporites. U.S. Geological Survey Professional Paper nº 440-Y

Amostra de afloramento com varves finos destacando alternância de bandas de calcita (escuras em consequência da incorporação de matéria orgânica) e gipsita (claro). Testemunhos cortados com diamante mostram que muitos metros abaixo da superfície atual a anidrita original ainda não foi transformada em gipsita.

Em depósitos naturais, minerais de solubilidade mais baixa precipitam-se precocemente na sequência de evaporação e tendem a exibir uma abundância crescente. Assim, gipsita e anidrita são de longe os minerais mais abundantes e geralmente formam camadas maciças. A deposição do sulfato de cálcio como gipsita ou anidrita depende da temperatura e da salinidade da salmoura; a anidrita é formada em altas concentrações de sais e a uma temperatura superior a da gipsita. A halita forma aproximadamente 95% dos minerais de cloretos em uma sequência evaporítica, mas os sais mais comuns estão geralmente faltando nos depósitos naturais. Quando presentes, camadas espessas e extensas de rocha salina sobrepõem-se à zona gipsita-anidrita dos evaporitos marinhos.

Comercialmente, a quantidade de sal consumido como cloreto de sódio é relativamente pequena comparada à quantidade utilizada na produção de substâncias químicas, tais como hidróxido de sódio, cloro e cloretos. Sal comum também é extraído da água do mar em salinas onde o clima atual permite evaporação, como no oeste da Austrália, México, Bahamas, Índia, Brasil e Espanha. Depósitos de sais mais solúveis tais como silvita, carnallita e polialita são raros, porque a deposição a partir da salmoura pode ser interrompida ou os sais podem ser redissolvidos. No entanto, grandes depósitos (particularmente de silvita) se formaram em alguns lugares e são amplamente minerados como uma fonte principal de potássio. O potássio é o terceiro componente mais comum da maioria dos fertilizantes químicos (NPK: nitrogênio, fósforo e potássio; ver também Quadro 17.1).

Nome. Cloreto de potássio é o *sal digestivus Sylvii* da química antiga, de onde veio o nome para a espécie.

Outros sais potássicos. Muitos outros minerais potássicos estão geralmente associados à silvita e são encontrados na Alemanha e no Texas em quantidades suficientes para torná-los valiosas fontes de sais de potássio. Estes são a *carnallita*, $KMgCl_3 \cdot 6H_2O$, um mineral geralmente maciço a granular e de cor clara; *cainita*, $KMg(Cl,SO_4) \cdot 2\frac{3}{4}H_2O$); e *polialita*, $K_2Ca_2Mg(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$.

Cloroargirita – AgCl

Cristalografia. Isométrico; $4/m\bar{3}2/m$. Hábito cúbico, mas cristais são raros. Geralmente maciça, lembrando cera; frequentemente em placas e crostas.

$Fm3m$; a=5,55Å; Z=4. *ds*: 3,20(5), 2,80(10), 1,97(5), 1,67 (2), 1,61(2).

Propriedades físicas. **D** 2 – 3. **d** 5,5 ±. Séctil, pode ser cortada com uma faca; aparência de chifre, de onde vem o nome *prata córnea*. Transparente a translúcida. Cor cinza-perolado a incolor. Rapidamente escurece para um castanho-violeta quando exposto a luz. *Óptica*: n= 2,07.

Composição e estrutura. Ag 75,3%, Cl 24,7%. Uma solução sólida completa existe entre AgCl e *bromoargirita*, AgBr. Pequenas quantidades de F podem estar presentes em substituição ao Cl e Br. Algumas amostras contêm Hg. A cloroargirita é isoestrutural com NaCl (ver Fig. 16.10).

Características diagnósticas. Diferencia-se principalmente por sua aparência semelhante à cera e sua sua sectilidade.

Ocorrência. A cloroargirita é um importante minério supergênico de prata encontrado na porção superior, mais enriquecida dos depósitos de prata. É encontrada associada com prata nativa, cerussita e minerais secundários em geral.

Quantidades notáveis foram encontradas em Broken Hill, Austrália: e no Peru, no Chile, na Bolívia e no México. Nos Estados Unidos, a cloroargirita era um importante minério nas minas em Leadville e outras localidades do Colorado, em Comstock Lode em Nevada, e em cristais em Poorman's Lode, Idaho.

Uso. Um minério de prata.

Nome. A cloroargirita é assim chamada por sua composição.

Espécies semelhantes. Outros minerais intimamente relacionados que são menos comuns, mas formam-se sob condições semelhantes, são a *bromoargirita* AgBr, e a *iodobromita*, Ag(Cl,Br,I), isoestrutural com cloroargirita; e *iodoargirita*, AgI, a qual é hexagonal.

Criolita – Na_3AlF_6

Cristalografia. Monoclínico; $2/m$. Formas proeminentes são {001} e {110}. Cristais são raros, geralmente cúbicos no seu aspecto, e em agrupamentos paralelos crescendo a partir do material maciço. Geralmente maciça.

$P2_1/n$; a=5,47; b=5,62, c=7,82Å, β=90°11'; Z=2. *ds*: 4,47(2), 3,87(2), 2,75(7), 2,33 (4), 1,939(10).

Propriedades físicas. Partição em {110} e {001} produz formas cúbicas. **D** $2\frac{1}{2}$. **d** 2,95-3,0. *Brilho* vítreo a graxo. *Cor* incolor a branco neve. Transparente a translúcido. *Óptica*: (+), α=1,388, β=1,338, γ=1,339; 2V=43°; $X=b$, $Z \wedge c=-44°$, $r < v$. O baixo índice de refração, próximo ao da água, fornece ao mineral uma aparência de neve derretida ou parafina, e faz com que o mineral pulverizado quase desapareça quando imerso em água.

Composição e estrutura. Na 32,8%, Al 12,8%, F 54,4%. Na estrutura da criolita, Al é octaedricamente coordenado a seis F^-. Os íons Na^+ são também rodeados por seis íons F^-, mas em um padrão um pouco menos regular. A altas temperaturas (acima 550°C), a criolita transforma-se em uma forma isométrica com grupo espacial $Fm3m$.

Características diagnósticas. Caracterizada por sua partição pseudocúbica, cor branca e brilho peculiar; e para a criolita da Groenlândia, a associação com siderita, galena e calcopirita.

Ocorrência. O único depósito importante da criolita está em Ivigut, na costa oeste da Groenlândia. Lá, em uma grande massa de granito, está associada com siderita, galena, esfarelita, fluorita, cassiterita, molibdenita, aresenopirita, columbita. É encontrada em Miask, Rússia; nos Estados Unidos, na base do Pike Peak, Colorado; e em cristais em Montreal, Quebec, Canadá.

Uso. A criolita é utilizada na manufatura dos sais de sódio, de certos tipos de vidro e porcelana, e como um fluxo para limpeza da superfície de metais. Antigamente, era utilizada como fonte de alumínio. Quando a bauxita tornou-se o minério de alumínio, a criolita foi utilizada como um fluxo nos processos eletrostáticos. Hoje, com a exaustão essencial do depósito Ivigtut, o fluoreto de sódio e alumínio utilizado na indústria do alumínio é fabricado a partir da fluorita.

Nome. O nome é derivado de duas palavras gregas, *krios*, significando gelado, e *lithos*, significando pedra, em referência a sua aparência de gelo.

FLUORITA – CaF_2

IV

Cristalografia. Isométrico; $4/m\bar{3}2/m$. Geralmente em cubos, frequentemente como maclas de penetração em [111]

(a)

(b)

(c)

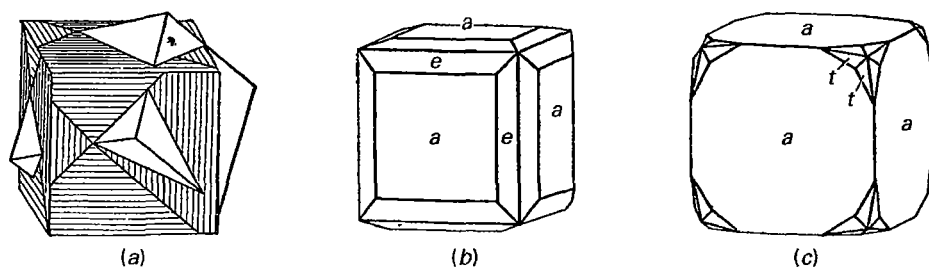



FIGURA 16.38 Fluorita. (a)Macla de penetração. (b) Cubo e tetraexaedro. (c) Cubo e hexaoctaedro.

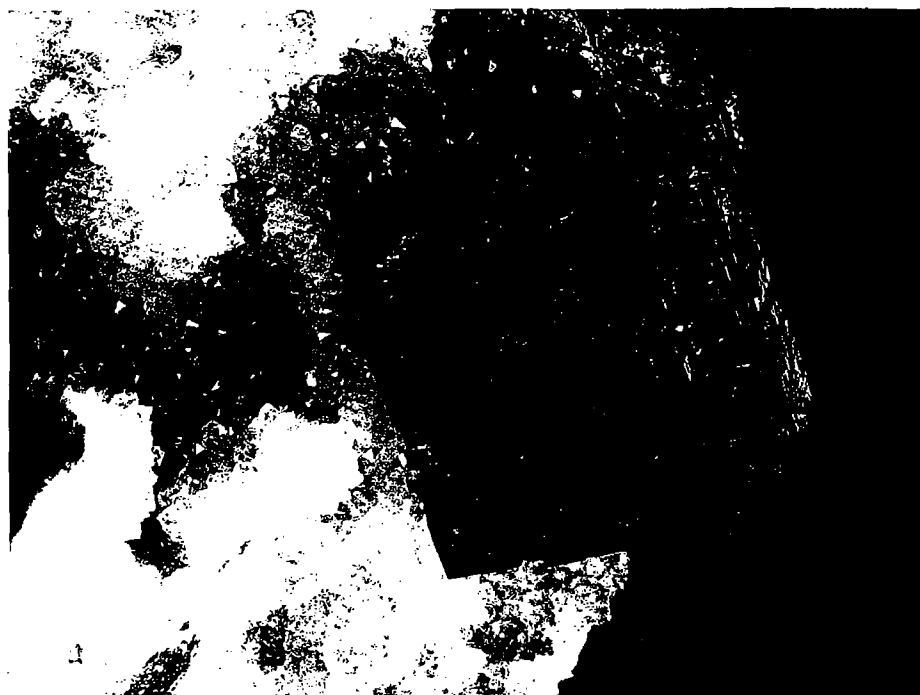



FIGURA 16.39 Cubo de fluorita, exibindo fases de crescimento, no quartzo. De La Collada, Astúrias, Espanha. Amostra com 2,4 cm de altura. (Fotografia cortesia de Jeff Scovil, coleção © Jeff Scovil.)

(Fig. 16.38a e 16.39). Outras formas são raras, mas exemplos de todas as formas da classe hexaoctaédrica já foram observados; o tetraexaedro (Fig. 16.38b) e o hexaoctaedro (Fig. 16.38c) são característicos. Geralmente em cristais ou em massas cliváveis. Também maciça; granulometria fina a grossa; colunar.

*Fm*3*m*; *a*=5,46Å; *Z*=4. *ds*: 3,15(9), 1,931(10), 1,647(4), 1,366(4), 1,115(2).

Propriedades físicas. *Clivagem* {111} perfeita, ver Estampa III, nº5. **D** 4. **d** 3,18. Transparente a translúcida. *Brilho* vítreo. *Cor* muito variada; mais comumente verde-claro (ver Estampa XII, nº1, Capítulo 20), amarela, verde-azulada, ou púrpura; também incolor, branca, rosa, azul e marrom. A cor em algumas fluoritas resulta da presença de um hidrocarboneto, em outras dos defeitos de Frenkel. Um monocristal pode mostrar bandas de cores variadas; a variedade maciça é também frequentemente de cores bandeadas. O fenômeno da fluorescência (ver página 52) recebe este nome porque era inicialmente observado em algumas variedades de fluorita. *Óptica*:*n*=1,433.

Composição e estrutura. Ca 51,3%, F 48,7%. As terras-raras, particularmente Y e Ce, podem substituir o Ca. A estrutura da fluorita é apresentada nas Figs. 16.11 e 4.20.

FIGURA 16.40 Cubos de fluorita amarela cobertos com cristais de quartzo branco. Cave-in-rock, Condado de Harding, Illinois (Museu de Mineralogia de Harvard).

Características diagnósticas. Geralmente determinada por seus cristais cúbicos e clivagem octaédrica; também brilho vítreo e a coloração característica, e pelo fato de que pode ser arranhada com uma faca.

Ocorrência. A fluorita é um mineral comum e amplamente distribuído. Normalmente encontrada em veios hidrotermais nos quais é o mineral primário ou como uma ganga mineral com minérios metálicos, especialmente os de chumbo e prata. Comum em cavidades de dolomitos e calcários e já foi observada como um mineral secundário em várias rochas ígneas e pegmatitos. Associada com diferentes minerais, como calcita, dolomita, gipsita, celestita, barita, quartzo, galena, esfalerita, cassiterita, topázio, turmalina, volframita e apatita.

A fluorita é encontrada em quantidade na Inglaterra, principalmente em Cumbria, Derbyshire, e Durham; a primeira destas duas localidades é famosa por suas amostras com uma magnífica cristalização. Encontrada comumente em minas da Saxônia, Alemanha. Amostras de valor vêm dos Alpes. Os maiores produtores de fluorita comercial (espato de flúor) são: Mongólia, Rússia, África do Sul, China, Espanha e México. Comparado com estes países, a produção nos Estados Unidos é pequena, mas há significativas quantidades mineradas no sul de Illinois, próximo de Rosiclare e Cave-in-Rock. A maior parte da fluorita em Cave-in-Rock está como agregados cristalinos de granulometria grossa recobrindo espaços planos e abertos, e assim a localidade é fonte de muitas amostras belamente cristalizadas (Fig. 16.40). A fluorita também é minerada em pequenas quantidades em Nevada, Texas e Utah.

Uso. A maior parte da fluorita produzida é utilizada na indústria química (aproximadamente 50%), predominantemente na preparação do ácido fluorídrico, e como um fluxo para a fabricação de vidro, fibra de vidro, cerâmica e esmalte. Antigamente era muito utilizada como um material ornamental e para vasos e pratos entalhados. Pequenas quantidades de fluorita são utilizadas para lentes e prismas em vários sistemas ópticos, mas a maioria do material óptico é agora produzida sinteticamente.

Nome. Vem do latim *fluere*, significando fluir, porque funde-se mais facilmente do que outros minerais com os quais era (na forma de pedras lapidadas) confundida.

Atacamita – $Cu_2Cl(OH)_3$

Cristalografia. Ortorrômbico; $2/m2/m2/m$. Geralmente encontrada em cristais prismáticos alongados com estrias verticais. Também tabular paralelamente a {010}. Normalmente em confusos agregados cristalinos; fibrosa; granular.

Pnam; a=6,02; b=9,15, c=6,85Å; Z=4. *ds*: 5,48(10), 5,03(7), 2,84(5), 2,78 (5), 2,76(6).

Propriedades físicas. *Clivagem* {010} perfeita. **D** 3-$3\frac{1}{2}$. **d** 3,75-3,77. *Brilho* adamantino a vítreo. *Cor* vários tons de verde. Transparente a translúcido. *Óptica*: (−), α=1,831, β=1,861, γ=1,880; 2V=75°; $r < v$, $X=b$, $Y=a$.

Composição e estrutura. Cu 14,88%, CuO 55,87%, Cl 16,60%, H_2O 12,65%. Na estrutura da atacamita, parte dos átomos de Cu está em coordenação 6 com cinco grupos (OH) e um Cl. O Cu remanescente está em coordenação 6 com quatro grupos (OH) e dois Cl.

Características diagnósticas. Caracterizada por sua cor verde e agregados cristalinos granulares. Diferencia-se da malaquita pela ausência de efervescência em ácido.

Ocorrência. A atacamita é um mineral de cobre comparativamente raro. Originalmente encontrado como areia na província de Atacama, no Chile. Ocorre em regiões áridas como mineral supergênico na zona oxidada de depósitos de cobre. Associa-se com outros minerais secundários em várias localidades do Chile, especialmente Chuquicamata, e em alguns depósitos de cobre do sul da Austrália. Nos Estados Unidos, ocorre esparsamente nos distritos de cobre do Arizona.

Uso. Minério secundário de cobre.

Nome. Da província de Atacama, Chile.

Referências e leituras adicionais

Anthony, J. W., R. A. Bideaux, K. W. Bladh, and M. C. Nichols. 1997. *Handbook of mineralogy*. Vol. 3, *Halides, hydroxides, oxides*. Mineral Data Publications, Tucson, Arizona.

Bragg, L., and G. F. Claringbull. 1965. *Crystal structures of minerals*. G. Bell and Sons, Ltd., London.

Evans, R. C. 1966. *An introduction to crystal chemistry*. 2nd ed. Cambridge University Press: Cambridge, England.

Mandarino, J. H., and M. E. Back. 2004. *Fleischer's glossary of mineral species 2004*. The Mineralogical Record, Inc., Tucson.

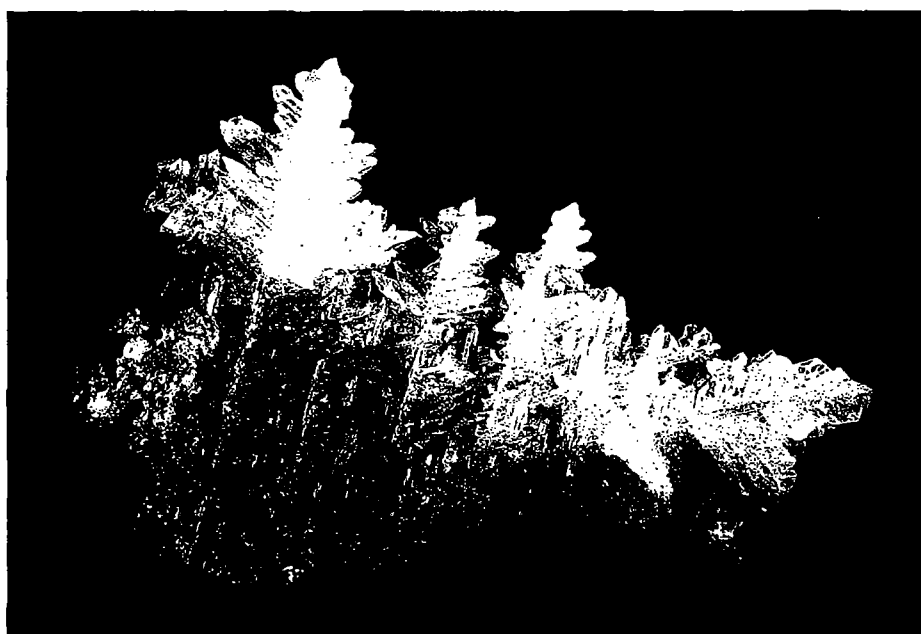
Oxide minerals. 1976. *Reviews in Mineralogy* 3. Mineralogical Society of America, Washington, D.C.

Oxide minerals: Petrologic and magnetic significance. 1991. *Reviews in Mineralogy* 25. Edited by D. H. Lindsley. Mineralogical Society of America, Washington, D.C.

Palache, C., H. Berman, and C. Frondel. 1944 and 1951. *The system of mineralogy*. 7th ed. Vols. 1 and 2. Wiley, New York.

U.S. Geological Survey, *Mineral Commodity Summaries*, 2005. Available at *http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity*.

CAPÍTULO

17 Química Cristalina e Descrição Sistemática de Carbonatos, Nitratos, Boratos, Sulfatos, Cromatos, Tungstatos, Molibdatos, Fosfatos, Arsenatos e Vanadatos

Cerussita, $PbCO_3$, em um agregado de cristais que se cortam a ângulos de 60°, formando o que se conhece como um padrão reticulado. Amostra proveniente de Tsumeb, Namibia (Museu de Mineralogia de Harvard).

Carbonatos, nitratos, boratos, sulfatos, cromatos, tungstatos, molibdatos, fosfatos, arsenatos e vanadatos constituem 1.508 espécies minerais, mas a maioria é incomum e por isso apenas alguns serão tratados neste texto. Os cinco maiores grupos são: fosfatos com 438 espécies, sulfatos com 301 espécies, arsenatos com 256 espécies, carbonatos com 234 espécies e boratos com 135 espécies. Devido a suas propriedades físicas e composição química particulares, a maioria são minerais que têm aplicação industrial direta e, por isso, são descritos como minerais industriais. Os minerais de minério não são assim considerados porque são utilizados basicamente para a obtenção de metais. Exemplos do uso de minerais industriais: como abrasivos, para a fabricação de cimentos, cerâmicas, lama de sondagem, componentes eletrônicos, fundentes, vidros, pigmentos e gesso.

Esses minerais, com composição química tão distinta, são aqui apresentados juntos porque a maioria deles contém *complexos aniônicos*, que são unidades em sua estrutura que possuem ligações muito fortes. Exemplos desses complexos aniônicos são: $(CO_3)^{-2}$ em carbonatos, $(NO_3)^-$ em nitratos, $(PO_4)^{-3}$ em fosfatos, $(SO_4)^{-2}$ em sulfatos, $(CrO_4)^{-2}$ em cromatos, $(WO_4)^{-2}$ em tungstatos e $(AsO_4)^{-3}$ em arsenatos. As forças de ligação dentro desses complexos aniônicos são muito maiores que as forças de ligação entre eles e outros íons da estrutura; por essa razão, esses complexos são chamados de *anisodésmicos* (ver página 101). Por exemplo, nos carbonatos, as proporções dos raios iônicos predizem a existência de três oxigênios vizinhos ao carbono. Esse arranjo é triangular, com o carbono no centro e um oxigênio em cada vértice do triângulo (ver Fig. 17.1); o grupo (NO_3) é também triangular. A v.e. das ligações entre carbono (C^{+4}) e cada um dos átomos de oxigênio é assim expressa: valência/**N.C.** $=\frac{4}{3}=1\frac{1}{3}$. Isto significa que cada oxigênio (O^{-2}) tem uma carga residual de v.e. $=\frac{2}{3}$ para se ligar a outros íons na estrutura dos carbonatos. A Fig. 17.1 ilustra o caráter anisodésmico de estruturas com grupos aniônicos tetraédricos de (PO_4) e (SO_4). Boratos com grupos triangulares (BO_3) e silicatos com grupos tetraédricos (SiO_4) são exemplos de ligações *mesodésmicas* (ver página 102).

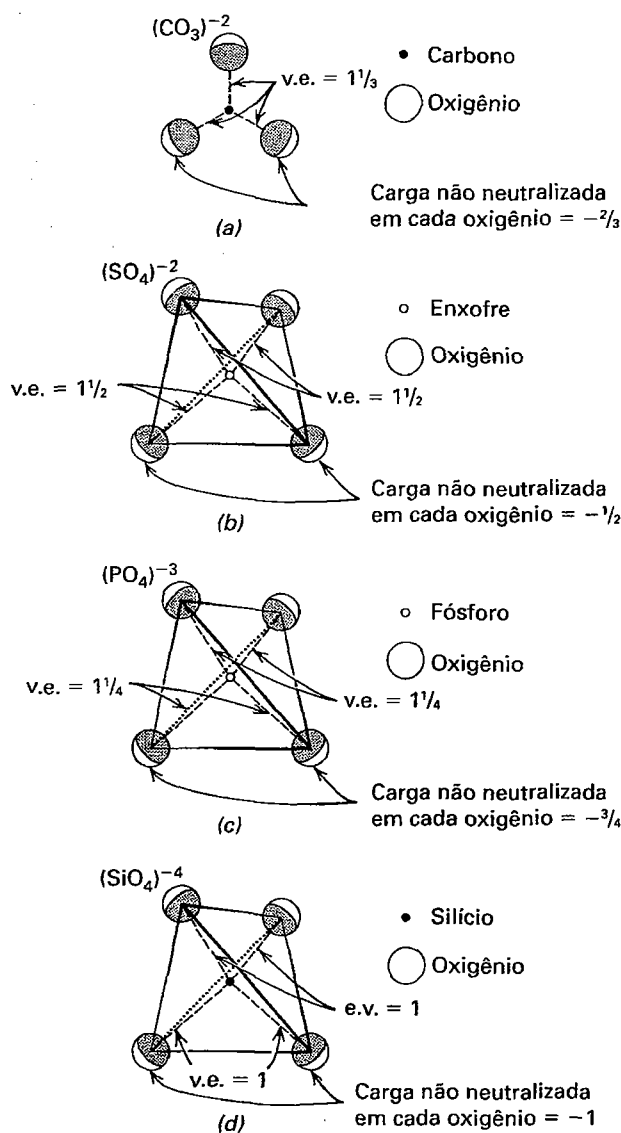



FIGURA 17.1 (a), (b), (c) são exemplos de complexos aniônicos, suas forças de ligação entre o cátion central e o oxigênio e a carga residual dos átomos de oxigênio. (d) Grupo tetraédrico (SiO_4) onde a v.e. entre o oxigênio e o cátion central é a mesma da carga residual do oxigênio (=1).

Cristaloquímica de carbonatos

Os complexos aniônicos dos carbonatos $(CO_3)^{-2}$ são unidades com ligações muito fortes e não compartilham átomos de oxigênio entre si (a v.e. residual de 2/3 não permite). Os grupos triangulares de carbonatos são as unidades básicas de todos os minerais deste grupo e são responsáveis pelas propriedades específicas desses minerais.

Apesar de a ligação entre o carbono central e os seus átomos de oxigênio no grupo (CO_3) ser muito forte, ela não é tão forte quanto a ligação covalente em CO_2. Na presença do íon hidrogênio, o grupo dos carbonatos se torna instável e se decompõe em CO_2 e água, de acordo com a reação: $2H^+ + CO_3 \rightarrow H_2O + CO_2$. Isso causa a "efervescência", uma reação com ácidos muito conhecida e utilizada na identificação dos carbonatos.

Os carbonatos anidros importantes são classificados em três grupos estruturais diferentes: o *grupo da calcita*, o *grupo da aragonita* e o *grupo da dolomita*. Além dos minerais desses grupos, são importantes também os carbonatos hidratados de cobre, malaquita e azurita.

Grupo da calcita (Hexagonal; $R\bar{3}c$)	
Calcita	$CaCO_3$
Magnesita	$MgCO_3$
Siderita	$FeCO_3$
Rodocrosita	$MnCO_3$
Smithsonita	$ZnCO_3$

Grupo da aragonita (Ortorrômbico; *Pmcn*)	
Aragonita	$CaCO_3$
Witherita	$BaCO_3$
Estroncianita	$SrCO_3$
Cerussita	$PbCO_3$

Grupo da dolomita (Hexagonal; $R\bar{3}$)	
Dolomita	$CaMg(CO_3)_2$
Ankerita	$CaFe(CO_3)_2$

Carbonatos monoclínicos com (OH)	
Malaquita	$Cu_2CO_3(OH)_2$
Azurita	$Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$

Grupo da calcita

Os cinco membros do grupo da calcita acima citados são isoestruturais, com grupo espacial $R\bar{3}c$. Esse grupo é caracterizado por cátions com raios iônicos menores do que 1Å. A estrutura da calcita, uma das primeiras a ser analisada por raios X por W. L. Bragg em 1914 (ver Fig. 17.2a), é derivada da estrutura do NaCl, onde os grupos triangulares (CO_3) substituem o Cl esférico e o Ca ocupa o lugar do Na. A forma triangular do grupo (CO_3) resulta em uma estrutura romboédrica em vez da estrutura isométrica do NaCl. Os grupos (CO_3) estão situados em planos, a ângulos retos do eixo ternário (que coincide com o eixo cristalográfico *c*) (Fig. 17.2a), enquanto que os íons Ca, estão em coordenação 6 com os átomos de oxigênio dos grupos (CO_3), em planos alternados. Cada oxigênio está em coordenação com dois íons de Ca, assim como com um íon de carbono, no centro do grupo (CO_3).

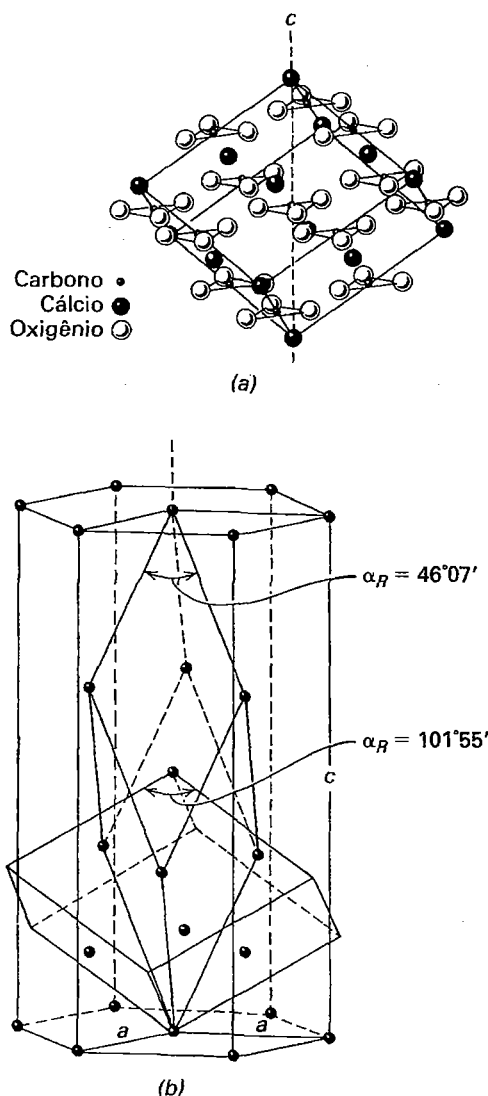



FIGURA 17.2 (a) Estrutura da calcita, $CaCO_3$. (b) Relação da cela unitária de face centrada, com a clivagem romboédrica. Uma cela hexagonal (prisma de base romboédrica) é também mostrada.

A calcita exibe uma clivagem romboédrica perfeita, cuja direção é tradicionalmente descrita como sendo $\{10\bar{1}1\}$. Na descrição morfológica dos minerais do grupo da calcita e da dolomita, ao indexar suas formas, essa mesma notação foi preservada para o romboedro. No entanto, estudos estruturais feitos com raios X, mostraram que esse romboedro não corresponde à cela unitária correta, pois esta é constituída por um romboedro muito mais alongado (Fig. 17.2b), o que faz com que as proporções estruturais sejam diferentes das proporções morfológicas. Assim, a razão entre os raios iônicos de Ca:O (0,714) em $CaCO_3$ é tão próxima do valor limite entre a coordenação 6 e a coordenação 8 (0,732), que o $CaCO_3$ ocorre em dois tipos estruturais: na *calcita*, que possui uma coordenação 6 do Ca em relação ao O, e na *aragonita*, com coordenação 9 do Ca para o O.

Grupo da aragonita

Quando o grupo (CO_3) está combinado com cátions bivalentes grandes (com raios iônicos maiores do que 1Å), as proporções dos raios geralmente não permitem uma coordenação 6 estável, originando estruturas ortorrômbicas. Este é o *grupo estrutural da aragonita* (Fig. 17.3 e Tabela 4.2, pág. 94-95), com grupo espacial *Pmcn*. A composição $CaCO_3$ ocorre tanto na calcita como na aragonita, porque apesar de o Ca ser um pouco grande para a coordenação 6 (calcita), ele é relativamente pequeno para a coordenação 9 (aragonita) à temperatura ambiente; a calcita é a forma estável de $CaCO_3$ para a temperatura ambiente (ver Fig. 17.4). No entanto, carbonatos com cátions maiores, como $BaCO_3$, $SrCO_3$ e $PbCO_3$, apresentam a estrutura da aragonita à temperatura ambiente. Na estrutura da aragonita, os grupos (CO_3) estão perpendiculares ao eixo cristalográfico *c*, como na calcita, mas em dois planos estruturais.

Os grupos triangulares (CO_3) de um plano estão em posições opostas um ao outro. Na calcita, todos os grupos (CO_3) estão em um único plano estrutural e se orientam na mesma direção. Cada Ca está rodeado por nove átomos de oxigênio. Os cátions estão em um empacotamento aproximadamente hexagonal, o que faz com que os cristais tenham uma simetria

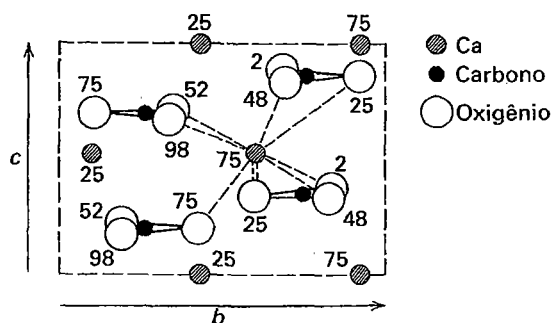



FIGURA 17.3 Estrutura da aragonita, $CaCO_3$, projetada em (100). Átomos de oxigênio, que normalmente ficam superpostos, foram deslocados para ficarem visíveis na figura. Os números representam as alturas das posições atômicas acima do plano original com relação ao eixo *a*. O retângulo tracejado representa os limites da cela unitária. As ligações entre Ca–O também são mostradas.

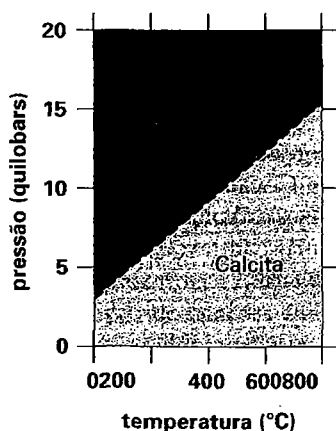



FIGURA 17.4 Representação aproximada dos campos de estabilidade da calcita e da aragonita, determinados experimentalmente.

pseudo-hexagonal. Essa característica se reflete tanto nos ângulos dos cristais como nas geminações cíclicas, o que é uma característica de todos os membros do grupo.

Soluções sólidas no grupo da aragonita são mais limitadas do que no grupo da calcita. Ca e Ba, que são respectivamente o menor e o maior íon do grupo, formam o composto *baritocalcita*, $BaCa(CO_3)_2$, análogo à dolomita, $CaMg(CO_3)_2$, no sistema $CaCO_3$–$MgCO_3$. As diferenças nas propriedades físicas dos minerais do grupo da aragonita são dadas principalmente pelos cátions. Assim, a densidade relativa é proporcional ao peso atômico dos íons metálicos presentes (Tabela 2.5).

Grupo da dolomita

O grupo da dolomita inclui a *dolomita*, $CaMg(CO_3)_2$, a *ankerita*, $CaFe(CO_3)_2$ e a *kutnahorita*, $CaMn(CO_3)_2$. Esses três carbonatos são isoestruturais, com grupo espacial $R\bar{3}$. A estrutura da dolomita é semelhante à da calcita, mas com camadas de Ca e Mg alternadas ao longo do eixo cristalográfico *c*. A grande diferença de tamanho entre os íons Ca^{+2} e Mg^{+2} (33%) causa uma *ordenação de cátions* desses elementos, separando as camadas na estrutura. Com a não equivalência dos níveis de Ca e Mg, o eixo binário da calcita passa a não existir e a simetria fica reduzida à classe romboédrica $\bar{3}$. A composição da dolomita é intermediária entre $CaCO_3$ e $MgCO_3$ com a proporção Ca:Mg=1:1. A ocorrência desse composto, no entanto, não implica que exista uma solução sólida entre $CaCO_3$ e $MgCO_3$ (ver Fig. 17.5). Na estrutura da dolomita, especialmente a temperaturas baixas, cada um desses cátions divalentes ocupa uma posição estrutural distinta. A temperaturas mais altas (acima de 700°C), a dolomita passa a ter um pequeno desvio da composição Ca:Mg=1:1, como mostrado na Fig. 17.6. O diagrama dessa figura também mostra que a temperaturas elevadas, a calcita que coexiste com a dolomita se torna mais magnesiana e, da mesma forma, o par dolomita-calcita se torna mais cálcico. A temperaturas acima de 1000° a 1100°C, existe uma solução sólida completa entre calcita e dolomita, mas não existe uma solução sólida semelhante entre dolomita e magnesita. A composição da dolomita e da calcita quando ocorrem juntas, tem sido usada para estimar a temperatura de cristalização de rochas contendo esses dois carbonatos, utilizando a escala de temperatura mostrada na Fig. 17.6.

Cristaloquímica de nitratos

Os minerais desse grupo são estruturalmente similares aos carbonatos, com grupos planos triangulares $(NO_3)^-$, semelhantes ao grupo $(CO_3)^{-2}$. Como C no grupo (CO_3), a alta

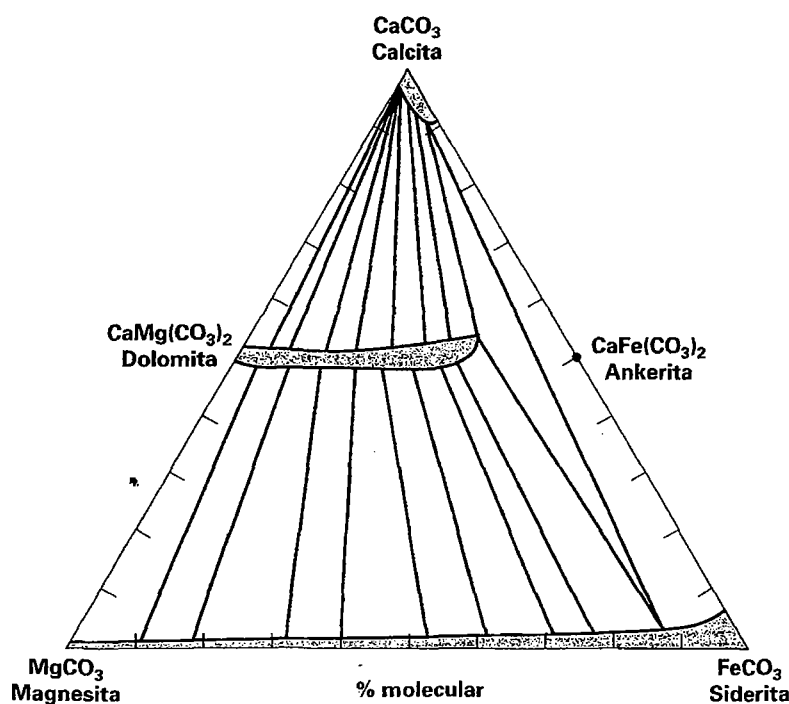



FIGURA 17.5 Carbonatos e suas soluções sólidas no sistema CaO–MgO–FeO–CO_2. A extensão das soluções sólidas mostradas nesse diagrama, foram baseadas em análises químicas de carbonatos de rochas que foram metamorfizadas a temperaturas em torno de 400° C (zona da biotita da fácies xistos verdes). As linhas conectam espécies de carbonatos que coexistem freqüentemente. A coexistência de calcita e dolomita é comum em calcários que contenham Mg; a coexistência de ankerita e siderita foi descrita em formações ferríferas bandadas. (Adaptado de Anovitz, L. M. and E. J. Essence. 1987. Phase equilibria in the system $CaCO_3$–$MgCO_3$–$FeCO_3$. *Journal of Petrology* 28, 389-415).

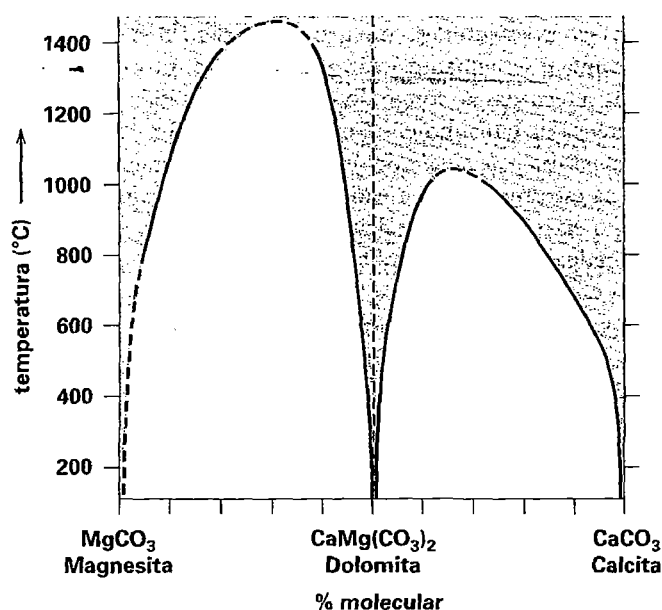



FIGURA 17.6 Diagrama T–X do sistema $CaCO_3$–$MgCO_3$ sob alta pressão de CO_2, que estabiliza os carbonatos. A linha vertical tracejada representa a composição ideal da dolomita e as soluções sólidas estão nas áreas sombreadas. (Adaptado de Anovitz, L. M. and E. J. Essence. 1987. Phase equilibria in the system $CaCO_3$–$MgCO_3$–$FeCO_3$. *Journal of Petrology* 28, 389-415).

carga e polarização do íon N^{+5} liga os três oxigênios que lhe estão coordenados em um grupo bastante coeso, onde a força de ligação entre o oxigênio e o nitrogênio (v.e. $= 1\frac{2}{3}$) é maior do que qualquer outra força de ligação possível na estrutura. Por causa dessa força de ligação bem maior de N–O, se comparado com a de C–O, os nitratos são menos decompostos por ácidos do que os carbonatos. Existem 15 minerais no grupo dos nitratos, mas com exceção da nitratina e do nitro, os demais são muito raros.

Cristaloquímica de boratos

No grupo dos boratos, complexos $(BO_3)^{-3}$ podem ser polimerizados (semelhante à polimerização dos grupos tetraédricos SiO_4 nos silicatos) na forma de cadeias, camadas ou grupos múltiplos isolados (Fig. 17.7). Isso é possível porque o pequeno íon B^{+3}, que geralmente está em coordenação com três oxigênios em um grupo triangular, tem forças de ligação para cada oxigênio de v.e. = 1, que é exatamente metade da energia de ligação do íon oxigênio. Isto permite que um único oxigênio possa ser compartilhado por dois íons de boro, ligando os triângulos de (BO_3) em unidades estruturais mais expandidas (em triângulos duplos, em anéis triplos, em camadas e em cadeias). Como a coordenação triangular de (BO_3) é próxima do limite superior da estabilidade da co-

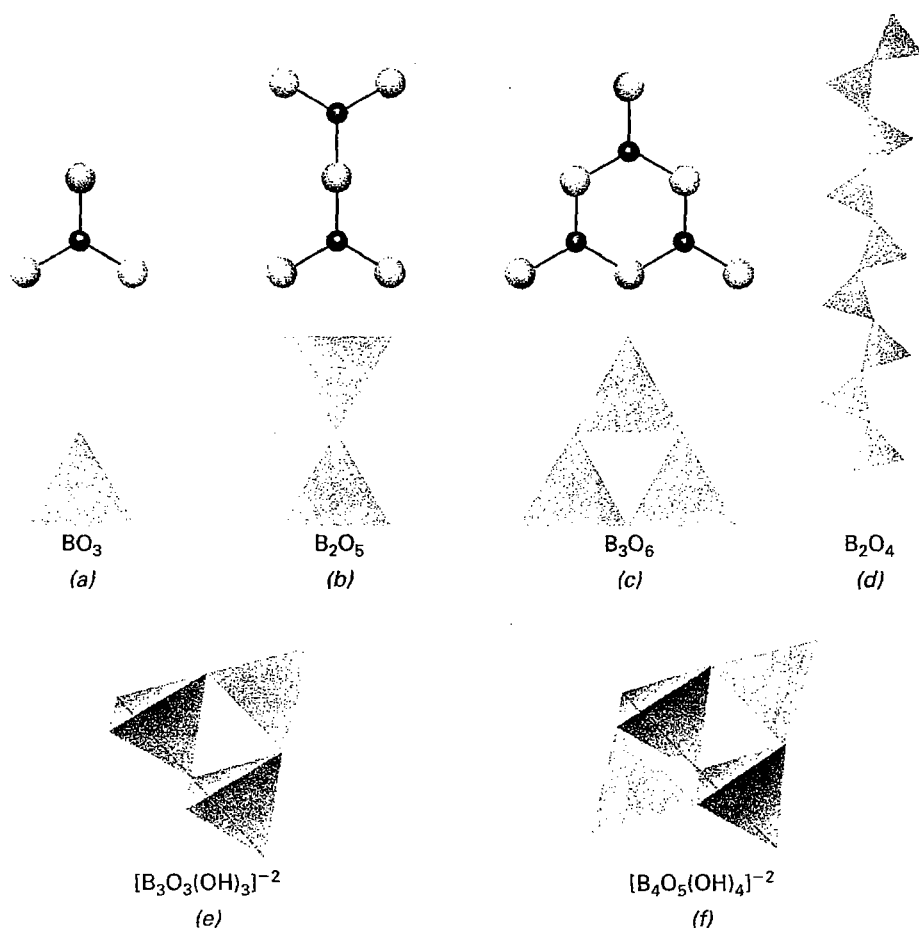



FIGURA 17.7 Triângulos independentes BO_3 (a), grupos múltiplos (b) e (c) e cadeias (d) em boratos, além de grupos complexos triplos e quádruplos (e) e (f). O grupo triplo em (e) é constituído de dois tetraedros $BO_2(OH)_2$ e um triângulo BO_2OH. O grupo em (f) contém dois tetraedros de BO_3OH e dois triângulos BO_2OH; este tipo de grupo está presente na estrutura do bórax (ver Fig. 17.35).

ordenação 3, o boro pode ser encontrado também em grupos tetraédricos com coordenação 4. Em adição aos grupos (BO_3) e (BO_4), boratos naturais podem conter grupos iônicos complexos, como $[B_3O_3(OH)_5]^{-2}$ (Fig. 17.7e), que consistem em um triângulo e um tetraedro. Na estrutura da *colemanita*, $CaB_3O_4(OH)_3 \cdot H_2O$, ocorrem infinitas cadeias de tetraedros e triângulos; já no *bórax*, $Na_2B_4O_5(OH)_4 \cdot 8H_2O$, é encontrado um íon complexo $[B_4O_5(OH)_4]^{-2}$, que consiste em dois tetraedros e dois triângulos (Fig. 17.7f). Os boratos podem ser classificados em função de ligações aniônicas estruturais (ou de sua ausência) como tendo estruturas do tipo insular – grupos simples ou duplos independentes de (BO_3) ou (BO_4) – em cadeias, em camadas ou em três dimensões.

Apesar de ser possível construir uma estrutura tridimensional constituída sòmente por triângulos (BO_3) e com a composição B_2O_3, uma configuração desse tipo tem uma estabilidade muito baixa e se torna desordenada, gerando um vidro. Por causa da tendência de formar redes um tanto desordenadas de triângulos (BO_3), o boro é considerado um "formador de redes" na fabricação de vidros, sendo utilizado na preparação de vidros especiais, como vidros leves e de alta transparência à radiação energética.

Cristaloquímica de sulfatos

Na estrutura dos sulfetos, o enxofre ocorre na forma do grande ânion bivalente sulfeto. Este íon resulta do preenchimento por elétrons capturados de duas vacâncias na camada eletrônica mais externa. Os seis elétrons normalmente presentes nesta estrutura são perdidos, dando lugar a um íon pequeno de S^{+6} (raio=0,12 Å), com alta carga positiva e altamente polarizado. Isto ocorre em uma coordenação tetraédrica com os átomos de oxigênio que estão à sua volta. A ligação entre o enxofre e o oxigênio nesse tipo de grupo iônico é muito forte (v.e.$=1\frac{1}{2}$; ver Fig. 17.1b) e covalente nas suas propriedades, produzindo grupos fortemente ligados que não compartilham oxigênios. Esses grupos aniônicos $(SO_4)^{-2}$ formam as unidades fundamentais dos sulfatos.

Os sulfatos anidros mais comuns e importantes são os membros do *grupo da barita* (grupo espacial *Pnma*), com cátions divalentes grandes coordenados com o íon sulfato. Parte da estrutura da *barita*, $BaSO_4$, está ilustrada na Fig. 17.8. Cada íon de bário está coordenado a 12 íons de oxigênio, relativos a 7 diferentes grupos (SO_4). A estrutura da barita é encontrada também em manganatos (com grupos tetraédricos MnO_4) e em cromatos (com grupos tetraédricos CrO_4), os quais contem cátions grandes.

A *anidrita*, $CaSO_4$, tem uma estutura diferente da barita, devido ao menor tamanho de Ca^{+2} comparado a Ba^{+2} (ver Fig. 17.9). Cada Ca^{+2} está coordenado a oito oxigênios vizinhos, os mais próximos dos grupos tetraédricos (SO_4).

Dentre os sulfatos hidratados, a *gipsita*, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, é o mineral mais importante e o mais abundante. Sua estrutura está ilustrada na Fig. 17.10. A gipsita é monoclínica, com grupo espacial *C2/c*. Sua estrutura consiste em camadas de grupos $(SO_4)^{-2}$, paralelas a {010} e fortemente ligados a Ca^{+2}. Camadas sucessivas desse tipo estão separadas por estampas de

FIGURA 17.8 A estrutura da barita, $BaSO_4$, projetada em (010). As linhas tracejadas marcam os limites da cela unitária. Os átomos de oxigênio, que normalmente ficam superpostos, foram deslocados de sua posição nesta projeção.

FIGURA 17.9 A estrutura da anidrita, $CaSO_4$.

moléculas de H_2O. As ligações entre as moléculas vizinhas de água são fracas, o que explica a excelente clivagem {010} da gipsita. A perda das moléculas de água causa um colapso na estrutura desse mineral e o transforma em um polimorfo metaestável de anidrita ($\gamma CaSO_4$), com uma grande diminuição do volume específico e perda da clivagem perfeita.

Cristaloquímica de tungstatos e molibdatos

Os íons W^{+6} e Mo^{+6} são considerávelmente maiores do que S^{+6} e P^{+5}. Assim, quando esses íons entram em grupos iônicos com o oxigênio, os íons de oxigênio com coordenação quatro não ocupam os vértices de um tetraedro, como no caso dos sulfatos e fosfatos, mas formam agrupamentos relativamente achatados, com contorno quadrado. Apesar de o W (peso atômico184) ter um peso atômico muito maior do que o Mo (peso atômico 96), ambos estão na mesma família na tabela periódica e, por causa da contração dos lantanídios,

FIGURA 17.10 Estrutura da gipsita, $CaSO_4{\cdot}2H_2O$, projetada em (001). A clivagem perfeita segundo (010) está indicada pelas linhas pontilhadas. As linhas tracejadas marcam os limites da cela unitária. A coordenação 8 (seis oxigênios e duas moléculas de água) está indicada para um Ca^{+2}.

têm os mesmos raios iônicos. Como resultado, eles podem se substituir mutuamente no complexo aniônico. Na natureza, no entanto, os processos de diferenciação geoquímica muitas vezes separam esses elementos e não é incomum a existência de tungstatos primários que não contenham Mo, e vice e versa. Já em minerais secundários, é mais comum encontrar esses dois elementos juntos em soluções sólidas.

Os minerais dessa classe química ocorrem principalmente em dois grupos isoestruturais. O *grupo da volframita,* contém compostos com cátions relativamente pequenos como Fe^{+2}, Mn^{+2}, Mg, Ni e Co em coordenação 6 com (MoO_4). Soluções sólidas completas entre Fe^{+2} e Mn^{+2} ocorrem entre os minerais desse grupo.

O *grupo da scheelita* contém compostos de íons maiores, como Ca^{+2} e Pb^{+2} em coordenação 8 com grupos $(WO_4)^{-2}$ e $(MoO_4)^{-2}$. A estrutura da scheelita (ver Fig. 17.11) é semelhante à da anidrita e do zircão, $ZrSiO_4$, mas difere destes na forma como se dão as ligações entre os poliedros CaO_8. Os tetraedros (WO_4) são relativamente achatados ao longo do eixo cristalográfico *c* e compartilham arestas com CaO_8. W e Mo podem se substituir, formando uma série parcial entre *scheelita*, $CaWO_4$, e *powellita*, $CaMoO_4$; ou *stolzita*, $PbWO_4$, ou *wulfenita*, $PbMoO_4$. A substituição do Ca e Pb entre si forma séries parciais entre scheelita e stolzita e entre powellita e wulfenita.

FIGURA 17.11 Estrutura da scheelita, $CaWO_4$.

Cristaloquímica de fosfatos, arsenatos e vanadatos

O íon P^{+5} é sòmente um pouco maior do que o íon S^{+6} e, como o enxofre, forma um grupo aniônico tetraédrico $(PO_4)^{-3}$ com oxigênio (ver Fig. 17.1). Todos os fosfatos contêm este complexo aniônico como unidade fundamental. Unidades tetraédricas semelhantes do tipo $(AsO_4)^{-3}$ e $(VO_4)^{-3}$ ocorrem em arseniatos e vanadatos. P^{+5}, As^{+5} e V^{+5} podem se substituir um ao outro nos grupos aniônicos. Esse tipo de substituição é mais bem vista na série piromorfita do grupo da apatita. A *piromorfita*, $Pb_5(PO_4)_3Cl$, a *mimetita*, $Pb_4(AsO_4)_3Cl$, e a *vanadinita*, $Pb_5(VO_4)_3Cl$, são isoestruturais, sendo possível encontrar todas as gradações de composição possíveis entre os membros dessa série.

A estrutura da *apatita*, $Ca_5(PO_4)_3(OH,F,Cl)$, que é o mais importante e mais abundante mineral do grupo dos fosfatos, está ilustrada na Fig. 17.12. O oxigênio dos grupos (PO_4) está ligado ao Ca em dois sítios estruturais diferentes. Em um sítio, o Ca está em uma coordenação 9 irregular, enquanto que no outro está em uma coordenação 8 irregular. Cada flúor (ou Cl, ou OH) está em um triângulo junto com três átomos de cálcio. A apatita exibe soluções sólidas tanto em relação aos ânions quanto aos cátions. (PO_4) pode ser substituído por (AsO_4) ou por (VO_4), mas também em parte por grupos tetraédricos (CO_3OH), gerando *carbonatoapatita*, $Ca_5F(PO_4,CO_3OH)_3$. Pequenas quantidades de (SiO_4) e de (SO_4) podem também estar presentes, substituindo (PO_4); essas substituições devem ser acompanhadas pela substituição de outros cátions na apatita, a fim de manter a neutralidade elétrica da estrutura. O F pode ser substituído por (OH) ou por Cl, produzindo *hidroxiapatita*, $Ca_5(PO_4)_3(OH)$, e *cloroapatita*, $Ca_5(PO_4)_3(OH)_3Cl$. Mn^{+2} e Sr^{+2} podem substituir Ca. Essas substituições iônicas variáveis são típicas dos fosfatos, que geralmente têm estruturas bastante complicadas.

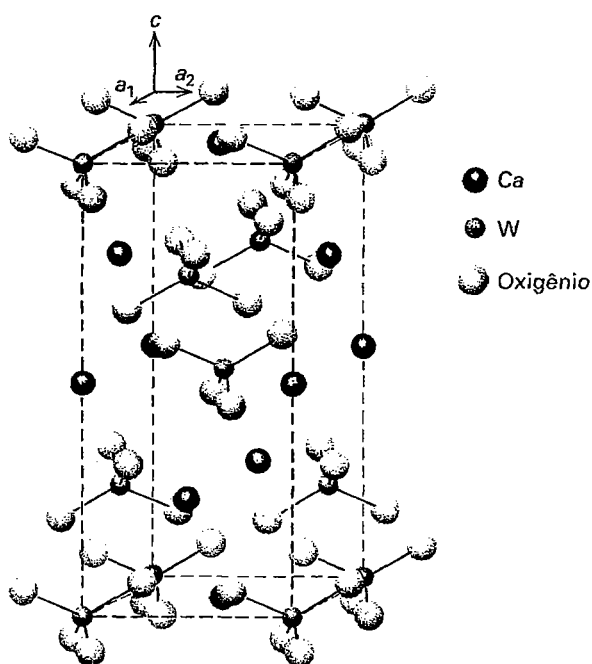
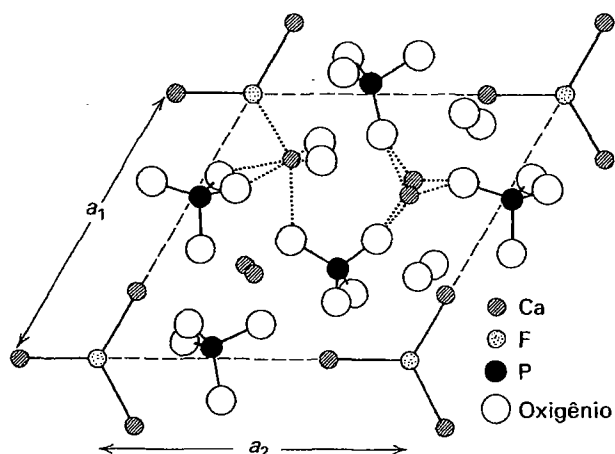



FIGURA 17.12 Estrutura da fluorapatita, $Ca_5(PO_4)_3F$, projetada no plano (0001). O paralelograma tracejado marca os limites da cela unitária. São mostrados também os grupos tetraédricos (PO_4), a coordenação triangular do F e do Ca e exemplos dos dois tipos de coordenação do Ca.

Descrição sistemática dos minerais

Carbonatos

Das 234 espécies de carbonatos conhecidas, somente 13 são descritas a seguir.

CALCITA – $CaCO_3$

Cristalografia. Hexagonal; $\bar{3}2/m$. Os cristais tem hábitos extremamente variados e geralmente são muito complexos, tendo sido descritas mais de 300 formas diferentes (Figs. 17.13 e 17.14). Existem três hábitos que são os mais importantes: (1) prismático curto ou alongado, onde as faces dos prismas são mais proeminentes e com terminações em romboedros; (2) romboédrico, em que as formas romboédricas predominam (Fig. 17.14); o romboedro *r* (clivagem) não é comum; (3) escalenoédrico, em que as formas escalenoédricas predominam (Fig. 17.15), frequentemente com faces prismáticas e escalenoédricas se cortando. O escalenoedro mais comum é o $\{21\bar{3}1\}$. São encontradas todas as possíveis variações e combinações desses tipos.

Geminações segundo o plano $\{01\bar{1}2\}$ são bastante comuns (Fig. 17.16a); frequentemente produzem lamelas que podem ser de origem secundária, como no caso dos mármores. Essa geminação também pode ser produzida artificialmente (ver p. 302). Geminações com o plano de composição segundo $\{0001\}$ também são comuns (Fig. 17.16b). A calcita pode ocorrer como cristais ou em agregados de granulação fina a grosseira. Também ocorre finamente cristalizada, terrosa e em estalactites.

R$\bar{3}$*c*. Cela hexagonal, a=4,99, c=17,06Å; Z=6; cela romboédrica, a=6,37Å, α (ângulo do romboedro)=46°05′; Z=2. *ds*: 3,04(10), 2,29(2), 2,10(2), 1,913(2), 1,875(2).

Propriedades físicas. *Clivagem* segundo $\{10\bar{1}1\}$ perfeita (ângulo de clivagem=74°55′). Partição ao longo das lamelas de geminação em $\{01\bar{1}2\}$ **D** 3 nos planos de clivagem

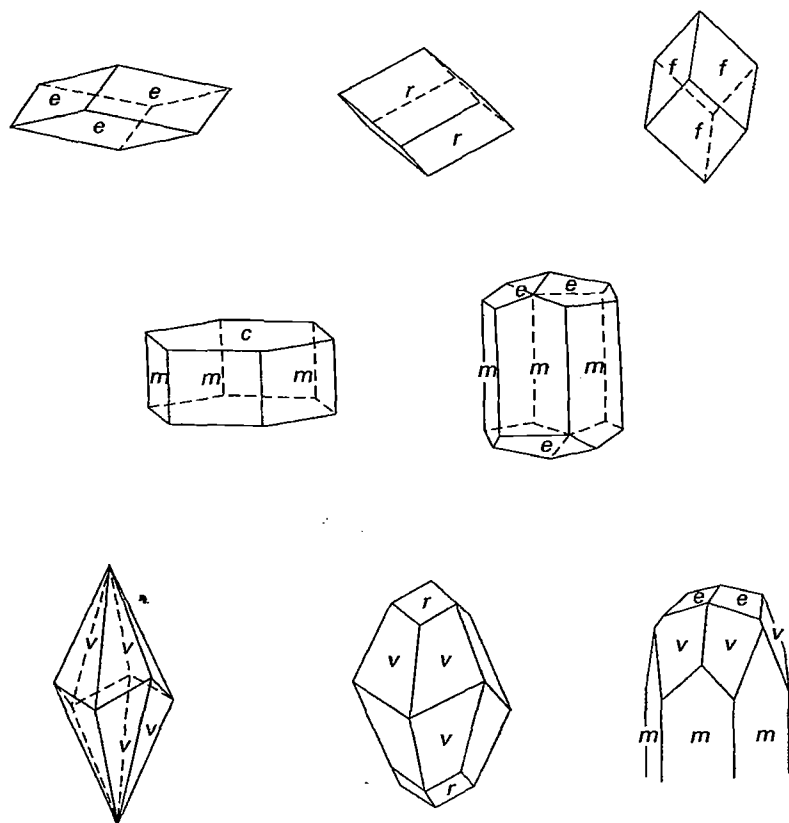



FIGURA 17.13 Cristais de calcita. Formas: *c*{0001}, *m*{10$\bar{1}$0}, *e*{01$\bar{1}$2}, *r*{10$\bar{1}$1}, *f*{02$\bar{2}$1}, *v*{21$\bar{3}$1}

FIGURA 17.14 Romboedro de calcita cristalizado sobre ametista, exibindo diferentes etapas de crescimento. Amostra com 8 cm de altura proveniente do Rio Grande do Sul, Brasil. (A fotografia é cortesia de Jeff Scovil, coleção © Jeff Scovil.)

e $2\frac{1}{2}$ na base. **d** 2,71. *Brilho* vítreo a terroso. *Cor* – geralmente é branca a incolor, mas pode apresentar diferentes cores como cinza, vermelho, verde, azul, amarelo; quando impura, pode ser marrom a preta. Transparente a translúcida. A variedade quimicamente pura e hialina é conhecida como *espato da islândia*, por causa da sua ocorrência na Islândia. Ver Estampa III, nº 6. *Óptica*: (–); ω=1,658, ϵ=1,486.

Composição e estrutura. A maioria dos cristais de calcita tem composição muito próxima a $CaCO_3$ puro, com CaO 56,0 e CO_2 44,0%; Mn^{+2}, Fe^{+2} e Mg podem substituir o Ca, havendo uma solução sólida completa que pode chegar até rodocrosita, $MnCO_3$, a temperaturas acima de 550°C; uma série parcial, com até 5% em peso de FeO na calcita, pode existir entre calcita e siderita, $FeCO_3$. Alguns cristais de calcita inorgânica podem conter até aproximadamente 2% em peso de MgO. Na carapaça de organismos, no entanto, a calcita pode ter de 2 a 16% de moléculas de $MgCO_3$. Ver a Fig. 17.5 para as séries de soluções sólidas no sistema CaO–MgO–FeO–CO_2. A estrutura da calcita é mostrada na Fig. 17.2a e discutida na página 66.

Características diagnósticas. Fragmentos mostram efervescência fácil em HCl diluído, a frio. É caracterizada por sua dureza (3), clivagem romboédrica, cores claras e brilho vítreo. Distingue-se da dolomita porque esta não ferve com HCl diluído frio e da aragonita pela densidade relativa menor, clivagem romboédrica e formas cristalinas.

Ocorrência. Como *mineral formador de rocha*: A calcita é um dos minerais mais comuns e de ampla distribuição nas rochas. Em grandes massas de rochas sedimentares pode ocorrer como mineral predominante. Em *calcários* e *mármores* (calcários metamorfizados) é praticamente o único mineral presente. O *giz* é um carbonato de cálcio finamente cristalizado, constituindo um agregado pulverulento. A calcita é também um importante constituinte de margas e de arenitos calcários. Os calcários são em grande parte provenientes de depósitos marinhos espessos de carbonato de cálcio, sob a forma de conchas e esqueletos de animais marinhos. Uma porção bem menor dessas rochas é originada da precipitação química de carbonato de cálcio.

Como *depósitos em cavernas e outras cavidades*: A água carregada de carbonato de cálcio em solução pode evaporar em cavernas calcárias e freqüentemente forma estalactites, estalagmites e incrustações. Esses depósitos, geralmente semi-translúcidos e de cor amarela-clara em diferentes tonalidades, formam em geral agregados muito bonitos e espetaculares. Um exemplo são as Cavernas de Carlsbad, no Novo México. Tanto as fontes de águas calcárias quentes como as de água fria podem gerar depósitos celulares de calcita conhecidos como *travertinos* ou *tufos calcários*, que se depositam em torno do ponto de saída de água dessas fontes ou em torno da vegetação. O depósito hidrotermal de Mammot, no Yellowstone Park tem essa origem e é o mais espetacular de todos. O *mármore-ônix* é constituído de calcita e/ou aragonita bandada e é utilizado

FIGURA 17.15 Escalenoedro de calcita sobre fluorita. Observar as etapas de crescimento e as formas cristalinas cúbicas da fluorita. Amostra com 10 cm de comprimento proveniente de St. Louis Level, Annabel Le Mine, Hardin County, Illinois, USA. (A fotografia é cortesia de Jeff Scovil, coleção © Jeff Scovil.)

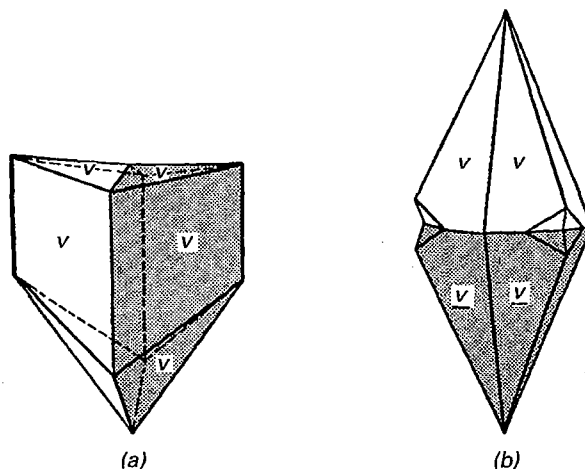



FIGURA 17.16 Cristais de calcita geminados. Planos de geminação: (a) {01$\bar{1}$2}; (b) {0001}.

como material ornamental. Como grande parte dessa rocha é proveniente de Baja Califórnia, no México, ele também é denominado de *ônix mexicano*.

Calcita silicosa: Cristais de calcita podem incluir quantidades consideráveis de areia quartzosa (até 60%) e formar o que é conhecido como cristais de arenito. Esse tipo de ocorrência é encontrado em Fontainebleu, na França (Calcário Fontainebleu) e em Badlands, em Dakota do Sul.

A calcita ocorre também como mineral primário em alguns tipos de rochas ígneas como carbonatitos e sienitos nefelínicos. Existe uma ocorrência desse tipo próximo a Magnet Cove, no Arkansas. Pode ocorrer ainda como um mineral tardio em cavidades de rochas vulcânicas e é também um mineral comum em veios hidrotermais, associada com sulfetos.

É impossível especificar todos os distritos importantes para a ocorrência de calcita em suas diferentes formas. Algumas das localidades clássicas onde a calcita ocorre como cristais de excelente qualidade são: Andreasberg, nas Montanhas Harz, Alemanha; em Cumbria (Fig. 17.17) e Lancashire, na Inglaterra; na Islândia; e em Guanajuato, no México. Nos Estados Unidos, ocorrem em Joplin, Missouri e do Distrito cuprífero do Lago Superior.

Uso. O uso mais importante da calcita é na produção de cimento e de cal para argamassa. O calcário é a matéria-prima principal que, aquecida até aproximadamente 900°C, forma a chamada cal viva, CaO, pela reação: $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2\uparrow$. O CaO quando misturado com água, forma um ou mais tipos de hidratos de CaO (cal hidratada), emite calor e endurece. A cal viva quando misturada com areia forma a argamassa comum.

O calcário é também utilizado para a fabricação de cimento, sendo o tipo Portland o mais comum. Ele é produzido com cerca de 75% de carbonato de cálcio (calcário) e o restante de sílica e alumina. Pequenas quantidades de carbonato de magnésio e óxidos de ferro também estão presentes. Em alguns calcários, conhecidos como *rochas-cimento*, as proporções exatas de sílica e alumina já estão presentes na forma de impurezas. Em outros casos, esses óxidos são adicionados ao calcário misturando-o com argilas ou argilitos antes de queimá-lo. Quando a água é misturada ao cimento, formam-se silicatos hidratados de cálcio e aluminatos de cálcio.

O calcário é também matéria-prima para a indústria química e, quando finamente pulverizado, é utilizado como corretivo de solo, como giz e como branqueador. A maior quantidade é utilizada como fundente nos procesos de fundição de vários minérios metálicos, como aglutinante em concretos, como material de revestimento de estradas e como um agente para dessulfuração de gases de combustão. O calcário finamente cristalizado é também utilizado em litografia.

A calcita é utilizada na indústria da construção de diferentes maneiras. Calcários e mármores são utilizados como rochas ornamentais, em revestimento de fachadas de prédios ou simplesmente como pedras para construção. Placas polidas de travertino e de ônix mexicano são muito utilizadas também como pedras ornamentais em interiores. Nos Estados Unidos, o estado de Indiana é a principal fonte de calcário para a construção civil, com as pedreiras mais produtivas localizadas em Lawrence e Monroe. A maioria dos prédios do governo em Washington, D. C. foram construídos com esse calcário. As pedreiras mais importantes de mármores estão em Vermont, Nova York, Georgia e no Tennessee.

O *espato da islândia*, assim chamado por causa da sua ocorrência na Islândia, é utilizado em vários instrumentos ópticos; o seu uso mais conhecido foi na forma do prisma de Nicol, para produzir luz polarizada, antes do advento das estampas Polaroid.

Nome. O nome calcita deriva da palavra Latina *calx*, que significa *cal queimada*.

Magnesita – $MgCO_3$

Cristalografia. Hexagonal; $\bar{3}2/m$. Os cristais são romboédricos $\{10\bar{1}1\}$ mas são raros. Geralmente ocorre como massas criptocristalinas compactas a terrosas, de cor branca e menos frequentemente em massa granulares grosseiras a finas e com clivagem.

FIGURA 17.17 Agregado de cristais de calcita. Cumbria, Inglaterra (Museu de Mineralogia de Harvard).

$R\bar{3}c$. Cela hexagonal, a=4,63, c=15,02 Å; Z=6; cela romboédrica, a=5,62 Å, α (ângulo romboédrico) = 48°10', Z=2. ds: 2,74(10), 2,50(2), 2,10(4), 1,939(1)1,700(3).

Propriedades físicas. Clivagem {10$\bar{1}$1} perfeita. D 3½-5. **d** 3,0-3,2. *Brilho* vítreo. *Cor* branca, cinza, amarela, castanha. Transparente a translúcida. *Óptica*: (−); ω = 1,700, ϵ = 1,509.

Composição e estrutura. MgO 47,8%, CO_2 52,2%. O Fe^{+2} substitui o Mg e pode existir uma série completa até siderita (ver Figs. 17.5 e 17.6). Pequenas quantidades de Ca e de Mn podem estar presentes. A magnesita é isoestrutural com a calcita (ver Fig. 17.2)

Características diagnósticas. As variedades com clivagem se distinguem da dolomita pela densidade relativa maior e pela menor quantidade de Ca. A variedade maciça branca lembra o chert, mas se distingue deste por sua dureza menor. Reage fracamente com HCl a frio, mas se dissolve por efervescência com HCl quente.

Ocorrência. A magnesita ocorre normalmente em veios ou massas irregulares, derivadas da alteração de rochas metamórficas e ígneas magnesianas (serpentinitos e peridotitos), provocada pela ação de fluidos que contêm ácido carbônico. Essa magnesita é compacta, criptocristalina e frequentemente contém sílica opalina. Camadas de magnesita com clivagem podem ser (1) de origem metamórfica associada com talco xistos, cloritaxistos e micaxistos, e (2) de origem sedimentar, formada por precipitação primária ou substituição de calcáreis por soluções que contenham Mg, formando-se dolomita como um produto intermediário.

Depósitos importantes de magnesita sedimentar são encontrados na China; em Statka nos Montes Urais (Rússia); e em Styria, na Áustria. O depósito mais famoso de magnesita criptocristalina está localizado na ilha de Euboea, na Grécia. Os melhores cristais de veios são provenientes de Oberdorf, na Áustria, e da Bahia, no Brasil.

Nos Estados Unidos, a variedade compacta é encontrada como massas irregulares em serpentinitos, em Coast Range, na Califórnia. A magnesita sedimentar é minerada em Chewelah, em Stevens County, Washington e em Paradise Range, Nye County, Nevada. Em várias localidades da região Leste dos Estados Unidos existem ocorrências menores de magnesita associada com serpentinito, talco ou com rochas dolomíticas.

Uso. A magnesita queimada, MgO, isto é, magnesita calcinada a altas temperaturas e que contém menos de 1% de CO_2, é utilizada na fabricação de tijolos para revestimento de fornos. A magnesita é fonte de magnésio utilizado na indústria química. Esse mineral também foi utilizado como um minério de Mg metálico, mas atualmente toda a produção desse tipo de Mg é proveniente de salmouras e da água do mar.

Nome. O nome magnesita é em alusão à sua composição.

SIDERITA – $FeCO_3$ IV

Cristalografia. Hexagonal; $\bar{3}2/m$. Os cristais normalmente são constituídos por romboedros únicos, com faces curvas. Geralmente ocorre como agregados granulares com clivagem. Pode ocorrer também como agregados botrioides, compactos e terrosos.

$R\bar{3}c$. Cela hexagonal, a=4,72, c=15,42 Å; Z=6; cela romboédrica, a=5,83 Å, α=47°45', Z=2. ds:3,9(6), 2,79(10), 2,13(6), 1,963(6), 1,73(8).

Propriedades físicas. *Clivagem* {10$\bar{1}$1} perfeita. **D** 3½-4. **d** 3,96 para $FeCO_3$ puro, mas decresce com a presença de Mn^{+2} e de Mg. *Brilho* vítreo. *Cor* geralmente castanho claro a escuro. *Traço* branco. Transparente a translúcido. *Óptica* (−); ω=1,875, ϵ=1,633.

Composição e estrutura. Para $FeCO_3$ puro, FeO 62,1, CO_2 37,9%. Fe 48,2%. Mn^{+2} e Mg substituem o Fe^{+2}, podendo formar séries completas com rodocrosita e magnesita (ver Figs. 17.5 e 17.6). A substituição do Ca por Fe^{+2} é limitada pela grande diferença no tamanho dos dois íons. A siderita é isoestrutural com a calcita (ver Fig. 17.2 e página 428).

Características diagnósticas. Distingue-se de outros carbonatos pela cor e densidade relativa maior e da esfalerita por sua clivagem romboédrica e cor do traço. É solúvel em HCl quente, produzindo efervescência.

Alteração. Pseudomorfose de limonita sobre siderita é comum.

Ocorrência. A siderita é frequentemente encontrada como minério de ferro argiloso (*clay iron-stone*), em misturas impuras com materiais argilosos, em concreções com camadas concêntricas. É encontrada também como minério preto bandado *black-band ore*, quando contaminado com material carbonoso e em grandes formações estratificadas em folhelhos e comumente associado a carvão. Esses minérios foram extraídos extensivamente na Grã-Bretanha, mas atualmente são minerados sòmente no norte de Staffordshire e na Escócia. O minério de ferro argiloso é também abundante junto aos depósitos de carvão do Oeste da Pennsylvania e a Leste de Ohio, mas não são utilizados em grande escala como fonte de Fe. A siderita pode ser formada também pela ação de substituição de soluções ricas em Fe sobre calcários. Se essas ocorrências são extensas, podem apresentar valor econômico. O depósito mais notável desse tipo é o localizado em Styria, na Áustria, onde a siderita é minerada em grande escala. A siderita é também um mineral comum em veios, onde pode ocorrer associada com vários minérios metálicos contendo minerais de prata, pirita, calcopirita, tetraedrita e galena. Quando a siderita predomina nesses veios, ela pode ser minerada, como no sul da Westphalia, na Alemanha. A siderita é também um constituinte comum dos depósitos de ferro bandados Pré-Cambrianos, como na região do Lago Superior. Uma localidade clássica famosa com depósitos desse tipo é Cornualha, na Inglaterra. Outras localidades de descobertas mais recentes são a Mina de ouro de Morro Velho, em Nova Lima, Brasil e Llallagua, na Bolívia.

Uso. É utilizada como um minério de ferro importante na Grã-Bretanha e na Áustria, e de menor importância em outras localidades.

Nome. O nome é originado do grego, significando *ferro*. O nome *esferossiderita*, utilizado para a variedade que se deposita como concreções, foi reduzido para siderita e aplicado para a espécie mineral. *Chalybita*, nome utilizado por alguns

mineralogistas, é um termo derivado de Chalybes, antigos mineradores de ferro que viviam próximo ao Mar Negro.

Rodocrosita – $MnCO_3$

Cristalografia. Hexagonal; $\bar{3}2/m$. Raramente em cristais romboédricos; frequentemente com faces curvas. Geralmente com clivagem, maciça; granular a compacta.

$R\bar{3}c$. Cela hexagonal, a=4,78, c=15,67 Å; Z=6; Cela romboédrica, a=5,85 Å, α=47°46′, Z=2. *ds*: 3,66(4), 2,84(10), 2,17(3), 1,770(3), 1,763(3).

Propriedades físicas. *Clivagem* {10$\bar{1}$1} perfeita. **D** $3\frac{1}{2}$-4. **d** 3,5-3,7. *Brilho* vítreo. *Cor* usualmente tonalidades de vermelho-rosa, ver Estampa III, nº 7; pode ser rosa-claro a castanho escuro. *Traço* branco. Transparente a translúcido. *Óptica*: (−); ω=1,816, ϵ=1,597.

Composição e estrutura. Para $MnCO_3$ puro, MnO 61,7%, CO 38,3%. O Fe^{+2} substituindo o Mn^{+2} forma uma solução sólida completa entre rodocrosita e siderita (ver Fig. 17.18). Ca^{+2} pode substituir em parte o Mn^{+2}. A ocorrência de *kutnahorita*, $CaMn(CO_3)_2$, com uma estrutura ordenada do tipo da dolomita, sugere que as soluções sólidas entre $CaCO_3$ e $MnCO_3$, à temperatura ambiente, são limitadas. O Mg pode também substituir o Mn, mas a série $MnCO_3$–$MgCO_3$ é incompleta. Quantidades consideráveis de Zn podem substituir o Mn (ver smithsonita). A rodocrosita é isoestrutural com a calcita (ver Fig. 17.2 e página 428).

Características diagnósticas. A rodocrosita é caracterizada por sua cor rosa e pela clivagem romboédrica; a dureza (4) a distingue da rodonita, $MnSiO_3$, que tem dureza 6. É infusível. Solúvel em HCl quente, produzindo efervescência.

Ocorrência. A rodocrosita é um mineral relativamente raro, ocorrendo em veios hidrotermais com minérios de prata, de chumbo e de cobre e com outros minerais de manganês. Ocorrências interessantes de rodocrosita bandada são mineradas em Capillitas, Catamarca, na Argentina e utilizadas como material de ornamentação e de decoração (ver Fig. 17.19). Cristais excelentes são encontrados na região manganesífera de Kalahari, na Província do Cabo, África do Sul, e em Pasto Bueno, no Peru. Nos Estados Unidos esse mineral é encontrado em Butte, Montana, onde tem sido utilizado como um minério de manganês. Como cristais bem formados, é encontrada em Alicante, Lake County; Alma Park County; e em várias regiões do Colorado.

Uso. A rodocrosita é um minério de manganês de importância secundária. Pequenas quantidades são utilizadas como material de ornamentação.

Nome. Derivada de duas palavras gregas que significam *rosa* e *cor*, em alusão à sua cor rosa.

FIGURA 17.18 Distribuição aproximada de soluções sólidas para carbonatos, no sistema a três componentes $MgCO_3$–$FeCO_3$–$MnCO_3$. A ausência de soluções sólidas entre $MnCO_3$ e $MgCO_3$, deve ser resultante da diferença considerável no tamanho dos raio catiônicos, ou deve refletir a falta de rochas ricas em carbonatos, que atenua as diferenças entre $MnCO_3$ e $MgCO_3$. (De Essene, E. J. 1983. Solid solutions and solvi among metamorphic carbonates with applications to geologic thermobarometry, *Carbonates: Mineralogy and Chemistry. Reviews in Mineralogy* 11, 77-96.)

FIGURA 17.19 Rodocrosita, Capillitas, Catamarca, Argentina (Museu de Mineralogia de Harvard).

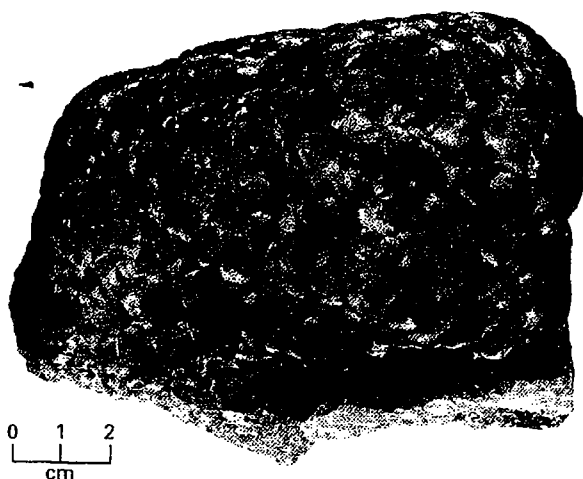



FIGURA 17.20 Smithsonita. Mina Kelly, próximo a Socorro, Novo México (Museu de Mineralogia de Harvard).

Smithsonita - $ZnCO_3$

Cristalografia. Hexagonal; $\bar{3}2/m$. Raramente ocorre como cristais romboédricos ou escalenoédricos pequenos. Geralmente reniforme, botrioide (Fig. 17.20), ou estalactítica e em incrustações cristalinas, ou em massas perfuradas conhecidas como "osso-seco" (*dry bone ore*). Também em massas granulares a terrosas.

$R\bar{3}c$. Cela hexagonal, a=4,66, c=15,02 Å; Z=6; cela romboédrica, a=5,63 Å, α=48°20′, Z=2. ds:2,75(10). 3,55(5), 2,33(3), 1,946(3), 1,703(4).

Propriedades físicas. Clivagem $\{10\bar{1}1\}$ perfeita. **D** 4-4½. **d** 4,30-4,45. *Brilho* vítreo a ceroso. *Cor* usualmente castanho manchada. Pode ser incolor, branco, verde, azul ou rosa. A variedade amarela contém Cd e é conhecida como "minério gordura de peru" (*turkey-fat ore*). *Traço* branco. Translúcida. *Óptica*: (−); ω=1,850, ϵ=1,623.

Composição e estrutura. Para $ZnCO_3$ puro, ZnO 64,8%, CO_2 35,2%. Fe^{+2} em quantias consideráveis pode substituir o Zn, mas existem lacunas na série $ZnCO_3$−$FeCO_3$. O Mn^{+2} geralmente está presente em pequenas porcentagens, mas a ocorrência de rodocrosita zináfera, com a proporção de Zn:Mn = 1:1,2 sugere que deve existir uma série completa entre $ZnCO_3$ e $MnCO_3$. Ca e Mg podem estar presentes em quantidades de apenas alguns por cento em peso. Pequenas quantidades de Co são encontradas nas variedades cor de rosa e pequenas quantidades de Cu são encontradas em uma variedade verde-azul. A smithsonita é isoestrutural com a calcita (ver Fig. 17.2 e página 428).

Características diagnósticas. Solúvel em HCl a frio, com efervescência. É reconhecida por sua efervescência em ácidos, teste para zinco, dureza e pela sua densidade relativa.

Ocorrência. A smithsonita é um minério de zinco de origem supergênica, geralmente encontrada em depósitos de zinco em calcários, associada com esfalerita, galena, hemimorfita, cerussita, calcita e limonita. Freqüentemente é encontrada como pseudomorfo sobre calcita. A smithsonita é encontrada em certos locais em variedades translúcidas de cor verde ou verde azulada, sendo então utilizada como material de ornamentação. A localidade de Laurium, na Grécia, é conhecida pela ocorrência dessa smithonita ornamental e a Sardenha, na Itália, é conhecida por ocorrências de estalactites amarelas com bandas concêntricas de smithsonita. Espécimens bem cristalizados são provenientes da mina Broken Hill, em Zambia, e de Tsumeb, na Namíbia. Nos Estados Unidos, a smithsonita ocorre como um minério nos depósitos de zinco de Leadville, no Colorado e em Arkansas e Wisconsin. Uma variedade azul-esverdeada, de excelente qualidade, foi encontrada na mina Kelly, no distrito de Magdalena, Novo México (Fig. 17.20)

Uso. A smithsonita é um minério de zinco. É utilizada também como um material ornamental, mas em menor quantidade.

Nome. O nome é em homenagem a James Smithson (1754-1829), que fundou a Smithsonian Institution em Washington D. C. Mineralogistas ingleses denominaram anteriormente esse mineral de *calamina*.

Espécies semelhantes. *Hidrozincita*, $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$, ocorre como um mineral secundário em depósitos de zinco.

ARAGONITA - $CaCO_3$

Cristalografia. Ortorrômbico; $2/m\ 2/m\ 2/m$. São comuns três hábitos de cristalização. (1) Piramidal acicular, que consiste em um prisma vertical terminado por uma combinação de uma bipirâmide alongada e um prisma $\{110\}$ (Fig. 17.21a). Geralmente ocorre em cristais grandes a muito pequenos, em grupos radiados (ver Estampa III, nº 8). (2) Tabular, constituído por um pinacoide $\{010\}$ proeminente, modificado por um prisma $\{110\}$ e um prisma menor k $\{011\}$ (Fig. 17.21b); muitas vezes geminados em $\{110\}$ (Fig.17.21 c). (3) Em geminações pseudo-hexagonais (Figs. 17.21d e 17.22) mostran-

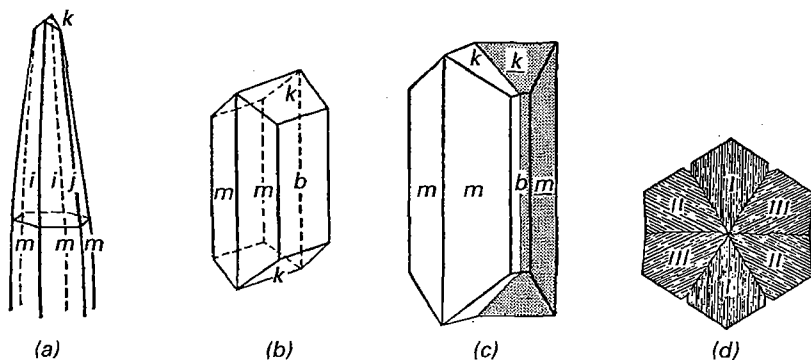



FIGURA 17.21 (a) e (b) cristais de aragonita. (c) e (d) geminados de aragonita, com uma geminação cíclica (d), que produz um contorno pseudo-hexagonal.

FIGURA 17.22 Aragonita em geminações cíclicas (brancas) sobre cristais de enxofre (cinza muito claro). Mina Cyona, Racalmuto, Agrigento, Itália (Museu de Mineralogia de Harvard).

do um prisma pseudo-hexagonal terminado por um plano basal. Essas geminações são formadas por um intercrescimento de três indivíduos geminados segundo {110}, com planos {001} comuns. A geminação cíclica é distinguível das formas hexagonais verdadeiras, ao observar-se que a superfície basal é estriada em três direções diferentes, que o ângulo entre os prismas não é de exatamente 60° e que a face de composição do prisma na geminação freqüentemente mostra ângulos *reentrantes*. A aragonita é encontrada também em agregados reniformes, colunares e estalactíticos.

Pmcn; a=4,96; b=7,97, c=5,74 Å; Z=4. *ds*: 3,04(9), 2,71(6), 2,36(7), 1,975(10), 1,880(8).

Propriedades físicas. *Clivagem* segundo {010} distinta e segundo {110} má. *Brilho* vítreo. *Cor* incolor, branco, amarelo pálido e com cores variadas. *Traço* branco. Transparente a translúcida. **D** $3\frac{1}{2}$-4. **d** 2,94 (é mais dura e com uma densidade relativa maior que a calcita). *Óptica*: (−); α=1,530, β=1,680; γ=1,685; 2V=18°; X=c, Y=a; $r<v$ fraco.

Composição, estrutura e síntese. A maioria dos cristais de aragonita são constituídos de $CaCO_3$ puro. Pequenas quantidades de Sr e Pb podem substituir o Ca. A estrutura da aragonita é mostrada na Fig. 17.3 e discutida na página 428. A calcita pode adquirir a estrutura da aragonita se for moída intensivamente com um pistilo em um almofariz. Essa transformação só pode ser identificada por difração de raios X. O diagrama de fases para os polimorfos de $CaCO_3$ pode ser observado na Fig. 17.4. A aragonita, com uma estrutura um pouco mais densa que a calcita, é estável a alta P, no lado de T baixa da curva de reação. Se a temperatura em terreno metamórfico pode ser determinada independentemente, essa curva possibilita estimar a pressão máxima e mínima do metamorfismo em rochas com calcita ou aragonita.

Características diagnósticas. A aragonita mostra efervescência com HCl a frio. É distinguida da calcita por sua densidade relativa maior e pela ausência de clivagem romboédrica. Fragmentos de clivagem de calcita colunar são terminados por planos de clivagens que se cruzam, o que não se observa na aragonita. É distinguível da *witherita* e da *estroncianita* por sua densidade relativa menor.

Alteração. Pseudomorfos de calcita sobre aragonita são comuns. $CaCO_3$ segregado por moluscos como aragonita geralmente se transforma em calcita na parte externa da concha (ver também Fig. 14.26).

Ocorrência. A aragonita é menos estável do que a calcita em condições atmosféricas normais e por isso é um mineral menos comum. É precipitado em condições físico-químicas limitadas, em depósitos de baixas temperaturas, em geral formados próximos à superfície. Experimentos de laboratório mostraram que é mais comum águas carbonatadas com cálcio precipitarem aragonita quando estão aquecidas e que depositam calcita quando estão mais frias. A camada perolada de muitas conchas e as conchas propriamente ditas são constituídas de aragonita. A aragonita é depositada também em fontes quentes; encontrada em associação com camadas de gipsita e em depósitos de ferro, onde ela ocorre em formas que lembram corais, sendo por isso chamada de flor de ferro (*floss ferri*). A aragonita pode ser encontrada ainda como crostas fibrosas em serpentinas e em cavidades amigdaloides em basaltos. A ocorrência de aragonita em certas rochas metamórficas como na Formação Fransiscan na Califórnia e em xistos azuis da Nova Zelândia é resultado da cristalização a pressões elevadas e temperaturas relativamente baixas.

Localidades notáveis por ocorrências de cristais bem formados de aragonita: cristais pseudo-hexagonais geminados são encontrados em Aragon, Espanha; e em Girgenti, Sicília, na Itália, associada com enxofre nativo. Cristais prismáticos foram encontrados em Dognácska, na Eslováquia. Cristais aciculares são encontrados em Alston Moor e Cleator Moor, em Cumbria, na Inglaterra. Depósitos do tipo flor de ferro são encontrado nas minas de ferro de Styria, na Áustria. Alguns dos chamados mármores-ônix de Baja Califórnia, são na verdade constituídos de aragonita. Nos Estados Unidos, cristais geminados pseudo-hexagonais são encontrados am Lake Arthur, no Novo México. Depósitos do tipo flor de ferro ocorrem também em Organ Mountains, no Novo México e em Bisbee, no Arizona.

Nome. O nome é derivado de Aragon, na Espanha, onde as geminações pseudo-hexagonais foram reconhecidas pela primeira vez.

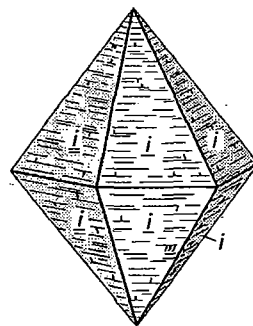



FIGURA 17.23 Witherita.

Witherita – $BaCO_3$

Cristalografia. Ortorrômbico. $2/m2/m2/m$. Os cristais são sempre geminados segundo {110}, formando bipirâmides pseudo-hexagonais pelo intercrescimento de três indivíduos (Fig. 17.23). Os cristais frequentemente possuem estrias horizontais profundas e, pelos ângulos reentrantes formados, dão a impressão de uma pirâmide crescida sobre a outra. Ocorre também em agregados botrioides a globulares; colunar a granular.

Pmcn; a=5,32. b=8,90, c=6,43Å; Z=4. *ds*:3,72(10), 2,63(6), 2,14(5), 2,03(5), 1,94(5).

Propriedades físicas. *Clivagem* segundo {010} distinta e segundo {110} pobre. **D** $3\frac{1}{2}$-4. **d** 4,31. *Brilho* vítreo. *Cor* incolor, branco, cinza. Translúcida. *Óptica*: (–), α=1,529, β=1,676, γ=1,677; 2V=16°; X=c, Y=b; $r>v$ fraco.

Composição e estrutura. BaO 77,7%, CO_2 22,3%. Pequenas quantidades de Sr e Ca podem substituir o Ba. A witherita é isoestrutural com a aragonita (ver Fig. 17.3 e página 428).

Características diagnósticas. É solúvel em HCl frio, produzindo efervescência. A witherita é caracterizada por sua densidade relativa alta. Distingue-se da barita por sua efervescência em ácido.

Ocorrência. A witherita é um mineral relativamente raro, mais frequentemente encontrada em veios associada à galena. É encontrada na Inglaterra em cristais bem formados em Northumberland e em Alston Moor, Cumbria. Nos Estados Unidos é encontrada junto com fluorita na Mina Minerva, Cave-in-Rock, Illinois.

Uso. A witherita é uma fonte de bário de menor importância.

Nome. O nome é em homenagem a D. W. Withering (1741-1799), que descobriu e analisou o mineral pela primeira vez.

Estroncianita – $SrCO_3$ IV

Cristalografia. Ortorrômbico. $2/m2/m2/m$. Os cristais são em geral aciculares, em agregados radiados semelhantes ao tipo 1 sob aragonita. Geminações segundo {110} são frequentes, conferindo ao agregado um aspecto pseudo-hexagonal. Também pode ocorrer com hábito colunar, fibroso e granular.

Pmcn; a=5,11, b=8,41, c=6,03 Å; Z=4. *ds*: 3,47(10), 2,42(5), 2,02(7), 1,876(5), 1,794(7).

Propriedades físicas. *Clivagem* {110} boa. **D** $3\frac{1}{2}$-4. **d** 3,78. *Brilho* vítreo. *Cor* branca, cinza, incolor, verde. Transparente a translúcida. *Traço* branco. *Óptica*: (–), α=1,520, β=1,667, γ=1,669; 2V=7°; X=c, Y=b. $r<v$ fraco.

Composição e estrutura. SrO 70,2%, CO_2 29,8%, para $SrCO_3$ puro. O Ca pode estar presente substituindo o Sr, com uma porcentagem atômica máxima de 25%. A estroncianita é isoestrutural com a aragonita (ver Fig 17.3 e página 428).

Características diagnósticas. É caracterizada por sua densidade relativa alta e pela efervescência em HCl. Pode ser distinguida da celestita por sua clivagem mais pobre e efervescência em ácido.

Ocorrência. A estroncianita é um mineral hidrotermal de baixa temperatura que ocorre associado com barita, celestita e calcita, em veios em calcários ou mármores e menos freqüentemente em rochas ígneas e como ganga em veios de sulfetos. Ocorre em depósitos econômicos na Westphalia, Alemanha; na Espanha; no México; e na Inglaterra. Espécimens bem cristalizados são encontrados em Oberdorf, na Áustria. Não é um mineral comum nos Estados Unidos; é encontrada com fluorita em Cave-in-Rock, Illinois.

Uso. É utilizada como uma fonte de estrôncio. O Sr não tem grandes aplicações comerciais, sendo utilizado em fogos de artifício, para produzir chamas vermelhas, em foguetes militares, para separar o açúcar do melaço e em vários compostos de estrôncio.

Nome. O nome é derivado de Strontian, em Argyllshire, Escócia, onde esse mineral foi encontrado pela primeira vez.

Cerussita – $PbCO_3$

Cristalografia. Ortorrômbico; $2/m\ 2/m\ 2/m$. São comuns os cristais com hábitos variados e que exibem muitas formas. Frequentemente tabular segundo {010} (Fig. 17.24a). Pode formar grupos reticulados, com as placas se cruzando a ângulos de 60° – ver fotografia no início deste capítulo; frequentemente em geminados pseudohexagonais, com ângulos reentrantes profundos na zona vertical (Fig. 17.24b). Também em agregados cristalinos granulares; fibrosa; compacta; em agregados de cristais tabulares, formando uma estrutura porosa.

Pmcn; a=5,19, b=8,44, c=6,15 Å; Z=4. *ds*: 3,59(10), 3,50(4), 3,07(2), 2,49(3), 2,08(3).

Propriedades físicas. *Clivagem* segundo {110} boa e segundo {021} regular. **D** 3-$3\frac{1}{2}$. **d** 6,58. *Brilho* adamantino. *Cor* incolor, branca ou cinza. *Traço* branco. Transparente a subtranslúcida. *Óptica*: (–); α=1,804, β=2,077, γ=2,079; 2V=9°, X=c, Y=b, $r>v$.

Composição e estrutura. A maioria dos cristais de cerussita tem uma composição muito próxima a $PbCO_3$, com PbO 83,5 e CO_2 16,5%. A cerussita é isoestrutural com a aragonita (ver Fig. 17.3 e página 428).

Características diagnósticas. É reconhecida por sua densidade relativa alta, cor branca e brilho adamantino. A forma cristalina e a efervescência em ácido nítrico serve para distingüi-la da anglesita.

Ocorrência. A cerussita é um minério de chumbo supergênico comum e importante, formado pela ação de águas carbonatadas sobre galena. Associada com os minerais primários galena e esfalerita e vários minerais secundários, como anglesita, piromorfita, smithsonita e limonita.

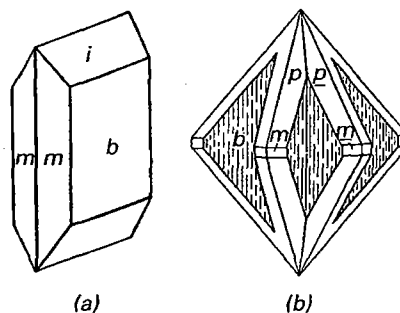



FIGURA 17.24 Cerussita.

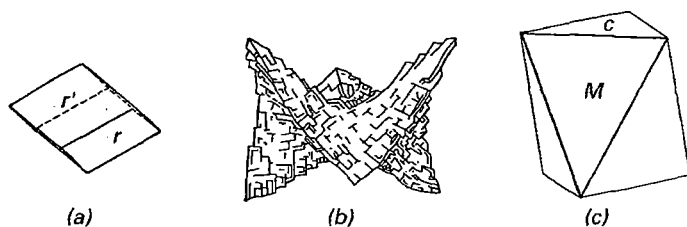



FIGURA 17.25 Dolomita.

Ocorrências notáveis são as localidades de Mezica (Mies), na Slovenia; na ilha da Sardênia, Itália; em Tsumeb, Namíbia; em Touissi, no Marrocos; e em Broken Hill, New South Wales, na Austrália. Nos Estados Unidos é encontrada em várias localidades no Arizona; nas Montanhas Organ, no Novo México; e no distrito de Coeur d'Alene em Idaho.

Uso. É um importante minério de chumbo.

Nome. O nome é derivado de uma palavra Latina que significa *chumbo branco*.

Espécies semelhantes. *Fosgenita*, $Pb_2CO_3Cl_2$ (tetragonal) é um carbonato raro.

DOLOMITA – $CaMg(CO_3)_2$; *Ankerita* – $CaFe(CO_3)_2$

IV

Cristalografia. Para a *dolomita:* Hexagonal; $\bar{3}$. Os cristais geralmente são romboedros únicos (Figs. 17.25a e 17.26) e mais raramente um romboedro com uma base (Fig. 17.25c). As faces são freqüentemente curvas e algumas ficam tão encurvadas que podem gerar cristais semelhantes à uma sela (Figs. 17.25b, 17.27 e Estampa III, nº 9). Outras formas são mais raras. Pode ocorrer em massas granulares grosseiras a finas, com clivagem, ou em agregados compactos. Geminação em {0001} é comum e pode apresentar ainda geminação lamelar em {02$\bar{2}$1}. A *ankerita* geralmente não ocorre como cristais bem formados. Quando isso acontece, os cristais são semelhantes aos da dolomita.

$R\bar{3}$; a=4,84, c=15,95Å; Z=3. *ds*: 2,88(10), 2,19(4), 2,01(3), 1,800(1), 1,780(1).

Propriedades físicas. *Clivagem* {10$\bar{1}$1} perfeita. **D** $3\frac{1}{2}$-4. **d** 2,85. Brilho vítreo; nacarado em algumas variedades, como o *espato nacarado*. *Cor* geralmente tonalidades de rosa e cor de carne; pode ser incolor, branca, cinza, verde, marrom ou preta. *Traço* branco. Transparente a translúcida.

FIGURA 17.26 Cristais de dolomita com geminação de interpenetração. Eugui, Navarra, Espanha. A amostra tem 6.5 cm de altura (a fotografia é cortesia de Jeff Scovil, coleção © Jeff Scovil).

Óptica: (−); ω=1,681, ε=1,500. O Fe substitui progressivamente o Mg até se transformar em ankerita, acompanhado de um aumento de *d* e dos índices de refração. A ankerita é tipicamente branco-amarelada, mas devido à oxidação do Fe, pode ocorrer com cor marrom-amarelada.

FIGURA 17.27 Dolomita. St. Eustace. Quebec, Canadá (Museu de Mineralogia de Harvard).

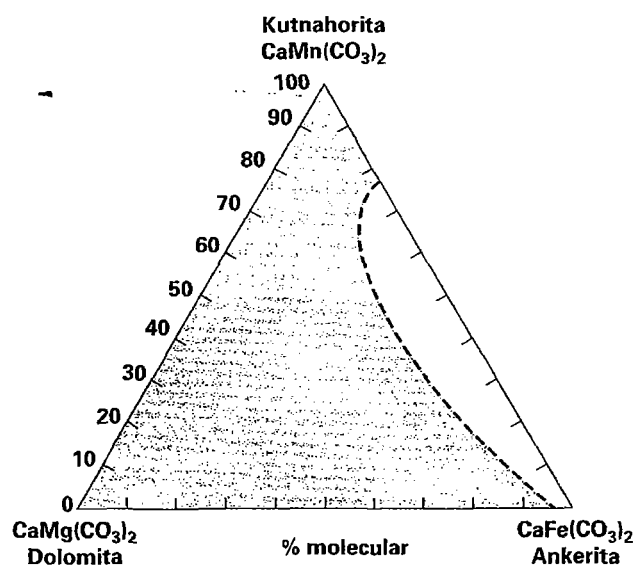



FIGURA 17.28 Composição aproximada da solução sólida entre $CaMn(CO_3)_2$ – $CaMg(CO_3)_2$ – $CaFe(CO_3)_2$. (De Essene, E. J. 1983. Solid solutions and solvi among metamorphic carbonates with applications to geologic thermobarometry. *Carbonates: Mineralogy and Chemistry. Reviews in Mineralogy* 11, 77-96.)

Composição e estrutura. *Dolomita*: CaO 30,4%, MgO 21,7%, CO_2 47,9%. *Ankerita:* CaO 25,9%, FeO 33,3%, CO_2 40,8%. A dolomita apresenta algum desvio da proporção de Ca:Mg = 1:1 (ver Fig. 17.6) com a razão Ca:Mg variando de 58:42 a $47\frac{1}{2}:52\frac{1}{2}$. Existe uma solução sólida completa com *ankerita* e também com *kutnahorita*, $CaMn(CO_3)_2$ (ver Fig. 17.28). Os membros do grupo da dolomita são isoestruturais. A estrutura da dolomita é discutida na página 429.

Características diagnósticas. Para a *dolomita*: em HCl diluído a frio, fragmentos grandes sofrem pouca reação, mas são solúveis com efervescência em HCl quente; grãos pulverizados são solúveis em ácido frio. Os cristais geralmente ocorrem como romboedros curvos e uma cor rosa-carne é bem característica. A variedade maciça é distinguível de calcários pela reação menos vigorosa com HCl. *A ankerita* tem propriedades físicas e químicas semelhantes à dolomita, exceto por sua cor que varia de amarelo-marrom a marrom.

Ocorrência. A dolomita é encontrada em muitas partes do planeta, principalmente como constituinte de camadas de rochas sedimentares e na rocha metamórifica equivalente, os mármores dolomíticos. A dolomita como constituínte das rochas é em geral de origem secundária, formada a partir de calcários, pela substituição de parte do Ca por Mg. Essa substituição normalmente é parcial e assim, a maioria das rochas dolomíticas (*dolostones*) são na verdade misturas de calcita e dolomita. A dolomita ocorre também em veios hidrotermais de chumbo e zinco que cortam calcários, associada com fluorita, calcita, barita e siderita. A ankerita é um carbonato comum em formações de ferro pré-cambrianas.

A dolomita é abundante na região de Dolomita, ao sul do Tyrol, na Itália; como cristais, em Binnenthal, Suiça; em Traversella em Piemonte, Itália; no norte da Inglaterra; e em Guanajuato, no México. Nos Estados Unidos, é encontrada como massas de rochas sedimentares, e como cristais com forma de sela, de cor cinza a rosa, em cavidades de rochas em vários Estados do meio oeste, especialmente no distrito de Joplin, Missouri.

Uso da dolomita. A dolomita é utilizada como material de construção e de ornamentação. É usada também na fabricação de certos cimentos e para a obtenção de magnésia, usada na preparação de revestimento refratário dos conversores utilizados no processo básico de fabricação de aço. A dolomita é também um minério potencial de Mg metálico.

Nome. O nome *dolomita* é em honra ao químico Francês, Dolomieu (1750-1801). O nome *ankerita* é em homenagem a M. J. Anker (1771-1843), mineralogista austríaco.

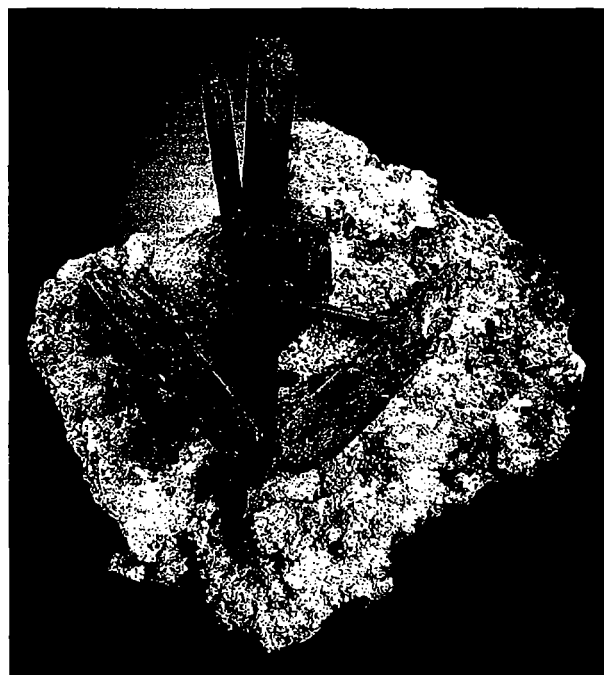



FIGURA 17.29 Pseudomorfo de malaquita sobre azurita. Amostra com 7,3 cm de altura proveniente de Bisbee, Cochise County, Arizona. (Fotografia cortesia de Jeff Scovil, coleção © Jeff Scovil.)

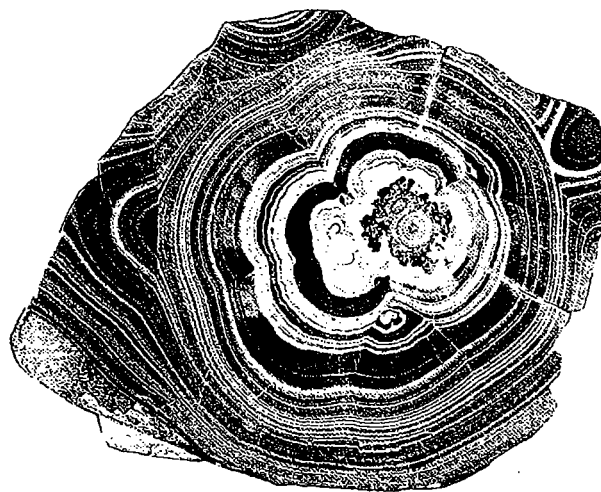



FIGURA 17.30 Malaquita, cortada e polida.

Espécies semelhantes. *Kutnahorita*, $CaMn(CO_3)_2$ é isoestrutural com dolomita.

Malaquita – $Cu_2CO_3(OH)_2$

Cristalografia. Monoclínico; $2/m$. Os cristais em geral são prismáticos delgados mas raramente bem formados. Os cristais também podem ser pseudomorfos sobre azurita (Fig. 17.29). Geralmente ocorre como cristais fibrorradiados, formando massas botrioides ou estalactíticas (Fig. 17.30). Comum em agregados granulares ou terrosos.

$P2_1/a$; a=9,48, b=12,03, c=3,21 Å, β= 98°44'; Z=4. *ds*: 6,00(6), 5,06(8), 3,69(9), 2,86(10), 2,53(6).

Propriedades físicas. *Clivagem* {$\bar{2}01$} perfeita mas raramente identificada. **D** $3\frac{1}{2}$-4. **d** 3,9-4,03. *Brilho* adamantino a vítreo, quando em cristais; freqüentemente sedoso nas variedades fibrosas; fosca quando em agregados terrosos. *Cor* cinza-claro, ver Estampa IV, nº 1. *Traço* verde pálido. Translúcida. *Óptica*: (−), α=1,655, β= 1,875, γ=1,909; 2V=43°; Y=b, $Z \wedge c$ = 24°; pleocroísmo: X incolor, Y verde amarelo, Z verde intenso.

Composição e estrutura. CuO 71,9%, CO_2 19,9%, H_2O 8,2%. Cu 57,4%. Cu^{+2} tem coordenação octaédrica com O^{-2} e $(OH)^-$ em $CuO_2(OH)_4$ e octaedros $CuO_4(OH)_2$. Esses octaedros estão ligados pelas arestas formando cadeias ao longo do eixo cristalográfico c. Essas cadeias formam ligações cruzadas com os grupos $(CO_3)^{-2}$.

Características diagnósticas. É solúvel em HCl com efervescência, produzindo uma solução verde. É reconhecida por sua cor verde-clara e formas botrioides e distinguida de outros minerais de cobre verdes por sua efervescência em ácido.

Ocorrências. A malaquita é um mineral de cobre supergênico comum e de ampla distribuição, encontrada nas porções oxidadas de veios de cobre, associada com azurita, cuprita, cobre nativo e óxidos de ferro. Geralmente ocorre em depósitos de cobre associados a calcários.

Localidades com importantes ocorrências incluem Nizhniy Tagil nos Montes Urais, Rússia; como pseudomorfo sobre cuprita em Chessy, próximo a Lyons, França e associada com azurita; em Tsumeb, Namíbia; em Katanga, na República Democrática do Congo; e em Broken Hill, New South Wales, na Austrália. Nos Estados Unidos, era um importante minério de cobre nos distritos cupríferos do SW do país; em Bisbee, Morenci e outras localidades no Arizona.

Uso. A malaquita é um minério de cobre de menor importância. É muito utilizada como material de ornamentação e como gema. No século XIX, a Rússia foi a primeira fornecedora desse mineral, mas atualmente a maioria do material produzido é proveniente do Congo.

Nome. O nome é derivado da palavra grega *malache*, que significa *malva*, em alusão à sua cor verde.

FIGURA 17.31 Cristais de azurita.

Azurita – $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$

Cristalografia. Monoclínico; $2/m$. Possui hábitos variados (Fig. 17.31); os cristais são frequentemente complexos e mal formados. Também ocorre em grupos esféricos radiados.

$P2_1c$; a=4,97, b=5,84, c=10,29Å, β=92°24'; Z=2. *ds*: 5,15(7), 3,66(4), 3,53(10), 2,52(6), 2,34(3).

Propriedades físicas. *Clivagem* {011} perfeita, {100} regular. **D** $3\frac{1}{2}$-4. **d** 3,77. *Brilho* vítreo. *Cor* azul celeste intensa, ver Estampa IV, nº1. *Traço* azul claro. Transparente a translúcida. *Óptica*: (+), α=1,730, β=1,758, γ=1,838; 2V=67°; X=b. $Z \wedge c$= − 13°; pleocroísmo em tons de azul Z>Y>X; r > V.

Composição e estrutura. CuO 69,2%, CO_2 25,6%, H_2O 5,2%, Cu 55,3%. A estrutura da azurita contém íons Cu^{+2} em grupos quadrados coplanos com $2O^{-2}$ e $2(OH)^-$. Esses grupos quadrados são ligados entre si em cadeias paralelas ao eixo cristalográfico b. Cada grupo $(OH)^-$ é compartilhado por $3Cu^{+2}$ e cada oxigênio do grupo triangular (CO_3) é ligado a um átomo de Cu.

Características diagnósticas. A azurita é caracterizada principalmente por sua cor azul-violeta e pela efervescência em HCl.

Alteração. É comum a ocorrência de pseudomorfose de malaquita sobre azurita (Fig 17.29); menos comum é a pseudomorfose sobre cuprita.

Ocorrência. A azurita é menos comum do que a malaquita mas tem a mesma origem e ocorre nas mesmas associações. Foi encontrada em cristais bem formados em Chessy, próximo a Lyons, na França; em Tsumeb, na Namíbia; em Touissit, no Marrocos; em Broken Hill, New South Wales, na Austrália. Nos Estados Unidos ocorre em Cooper Queen e em outras minas, em Bisbee e Morenci, no Arizona. Tem ampla distribuição associada a minérios de cobre.

Uso. É utilizada como minério de cobre de menor importância.

Nome. O nome é em alusão à sua cor.

Carbonatos hidratados raros. *Auricalcita*, $(Zn,Cu)_5-(CO_3)_2(OH)_3$, é um carbonato de cor azul turquesa que ocorre como cristais aciculares ortorrômbicos. *Gaylussita*, $Na_2Ca(CO_3)_2 \cdot 5H_2O$), monoclínico, e *trona*, $Na_3(CO_3)(HCO_3) \cdot 2H_2O$, monoclínico, são encontrados em depósitos de lagos salinos.

Nitratos

NITRATINA – $NaNO_3$. Nesse mineral, grupos $(NO_3)^-$ se combinam na proporção de 1 para 1 com o Na^+ monovalente *em uma coordenação 6, formando uma estrutura* análoga a da calcita (ver Fig. 17.2). A nitratina e a calcita são

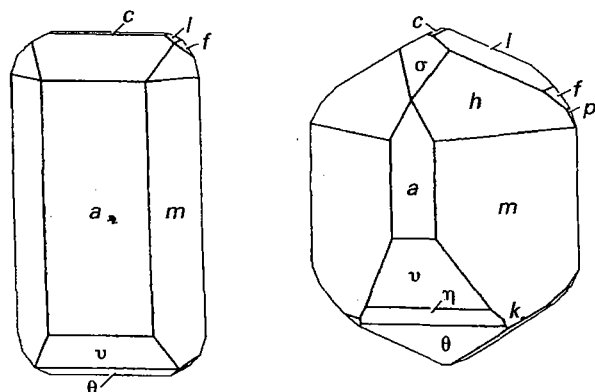
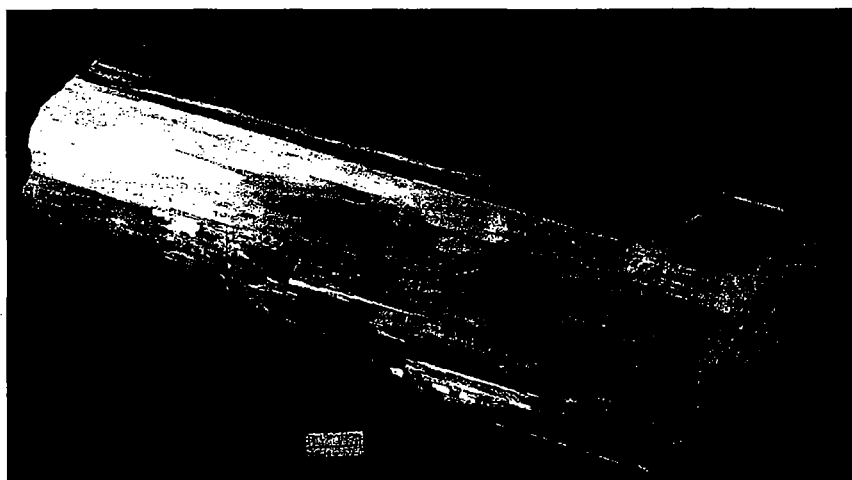



FIGURA 17.32 Kernita mostrando tipicamente a excelente clivagem em {100} e {001}. Escala = 1 cm. Amostra proveniente de Boron, Kern County, Califórnia.

isoestruturais, com a mesma cristalografia e clivagem. Devido à menor carga catiônica, a nitratina é menos dura (**D** 1-2) e se funde a temperaturas baixas; ainda, por causa do menor peso atômico do sódio, tem uma densidade relativa menor (**d** 2,29). A nitratina é solúvel em água e é encontrada sòmente em regiões áridas. A ocorrência mais notável está situada no norte do Chile, onde ela é aproveitada como fonte de nitrogênio.

NITRO (salitre) – KNO_3. O nitro é isoestrutural com a aragonita (ver Fig. 17.3), com a cristalografia similar e geminações pseudo-hexagonais análogas em {110}. Semelhante à nitratina, funde facilmente e se dissolve na água. O nitro é menos comum que a nitratina mas tem sido recuperado do solo em vários países e utilizado como uma fonte de nitrogênio para fertilizantes.

BORATOS

Dos 135 minerais de borato conhecidos, somente os 4 mais comuns são aqui descritos:

Kernita $Na_2B_4O_6(OH)_2{\cdot}3H_2O$
Bórax $Na_2B_4O_5(OH)_4{\cdot}8H_2O$
Ulexita $NaCaB_5O_6(OH)_6{\cdot}5H_2O$
Colemanita $CaB_3O_4(OH)_3{\cdot}H_2O$

Kernita – $Na_2B_4O_6(OH)_2{\cdot}3H_2O$

Cristalografia. Monoclínico; $2/m$. Raramente em cristais; geralmente em agregados grosseiros, com clivagem.

$P2/a$; a=15,68, b=9,09, c=7,02 Å; β=108°52′; Z=4. *ds*:7,41(10), 6,63(8), 3,70(3), 3,25(2), 2,88(2).

Propriedades físicas. *Clivagem* nas direções {001} e {100} perfeitas. Os fragmentos de clivagem são alongados paralelamente ao eixo cristalográfico *b*, ver Fig. 17.32. Ângulo entre as clivagens (001) ∧ (100) = 71°8′. **D** 3. **d** 1,95. *Brilho* vítreo a nacarado. *Cor* incolor a branco; as amostras incolores ficam esbranquiçadas e pulverulentas quando expostas ao ar por muito tempo, devido à formação de uma estampa superficial de *tincalconita*, $Na_2B_4O_5(OH)_4{\cdot}3H_2O$. *Óptica*: (−); α=1,454, β=1,472, γ=1,388; 2V = 70°. Z=b, $X \wedge c$=71°. $r>v$.

Composição e estrutura. Na_2O 22,7%, B_2O_3 51,0%, H_2O 26,3%. A estrutura da kernita contém cadeias complexas, paralelas ao eixo cristalográfico *b*, com composição $[B_4O_6(OH)_2]^{-2}$. Essas cadeias são constituídas de tetraedros de BO_4, ligados pelos vértices (como nos piroxênios) e com os vértices remanescentes ligados a triângulos BO_3. As cadeias se ligam entre si por Na^+ (em coordenação 5) e com ligações de hidroxila-oxigênio.

Características diagnósticas. A kernita é caracterizada pelos fragmentos de clivagem alongados e pela densidade relativa baixa. É solubilizada lentamente em água fria.

Ocorrência. A localidade original e onde estão as principais ocorrências de kernita é o Deserto de Mohave, em Boron, na Califórnia. Nessa localidade, ocorre associada com bórax, colemanita e ulexita em uma série bandada de argilas terciárias, em quantidades da ordem de milhões de toneladas. Esse depósito de boratos de sódio tem um comprimento aproximado de 6,5 km, por 1,5 km de largura e uma espessura máxima em torno de 75 metros, estando localizado a cerca de 45 a 300 metros abaixo da superfície. A kernita ocorre na base desse depósito, sugerindo-se que se formou pela recristalização de bórax causado pelo aumento de pressão e temperatura. A kernita é também encontrada associada com bórax em Tincalayu, na Argentina.

Uso. Compostos de boro são utilizados na confecção de vidro, especialmente na fabricação de lã de vidro utilizada como isolante. São também utilizados em sabão, em esmalte de porcelana para cobrir superfícies metálicas e na preparação de fertilizantes e de herbicidas.

Nome. O nome deriva de Kern County, Califórnia, onde o mineral é encontrado.

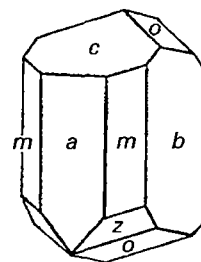



FIGURA 17.33 Bórax.

FIGURA 17.34 Cristais de bórax, alterados para tincalconita branca pulverulenta. Mina Baker, distrito de boratos de Kramer, Califórnia. (Cortesia de Richard C. Erd, U. S. Geological Survey.)

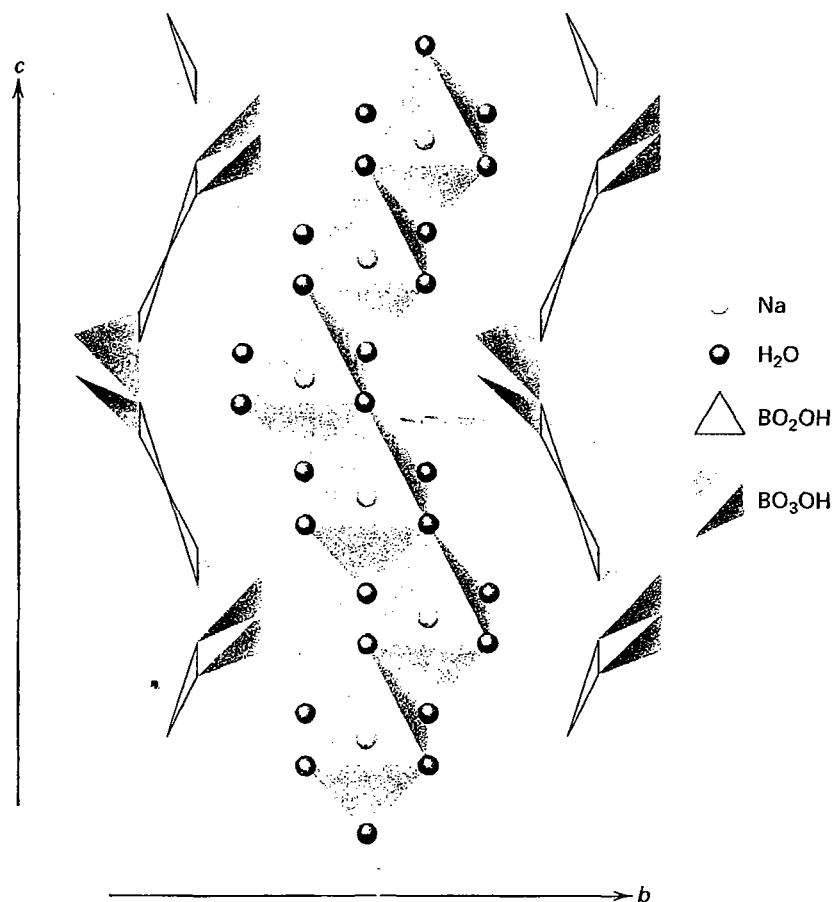



FIGURA 17.35 A estrutura do bórax observada em (100).

Bórax – $Na_2B_4O_5(OH)_4 \cdot 8H_2O$

Cristalografia. Monoclínico; 2/*m*. Comum em cristais prismáticos (Fig. 17.33). Também maciço, em incrustações ou celular.

*C*2/*c*; *a*=11,86, *b*=10,67, *c*=12,20 Å; β=106°; *Z*=4. *ds*: 5,7(2), 4,86(5), 3,96(4), 2,84(5), 2,57(10).

Propriedades físicas. *Clivagem* {100} perfeita. **D** 2-2½. **d** ±1,7. *Brilho* vítreo. *Cor* incolor ou branco. Translúcido. Gosto alcalino adocicado. Cristais límpidos podem formar eflorescências, se tornando brancos, com a formação de *tincalconita*, $Na_2B_4O_5(OH)_4 \cdot 3H_2O$, ver Fig. 17.34. *Óptica*: (−); α=1,447, β=1,469; γ=1,472; 2V=40°. *X*=*b*, *Z* ∧ *c*= −56°. *r*>*v*.

Composição e estrutura. Na_2O 16,2%, B_2O_3 36,6%, H_2O 47,2%. A estrutura do bórax é mostrada na Fig. 17.35. Ela consiste de tetraedros de $[BO_3OH]$ e de triângulos de $[BO_2OH]$ que estão unidos paralelamente ao eixo cristalográfico *c*. O Na^+ está em coordenação 6 com a molécula de H_2O, produzindo octaedros de $Na(H_2O)_6$ que têm arestas comuns, formando bandas paralelas ao eixo cristalográfico *c*. Os grupos de boro estão unidos às bandas de Na-H_2O por ligações de van der Waals e de hidrogênio.

Características diagnósticas. O bórax é caracterizado por seus cristais e pelo seu gosto. Facilmente solúvel em água.

Ocorrência. O bórax é o borato mais comum e é formado pela evaporação em lagos e como eflorescências sobre o solo de regiões áridas. Depósitos no Tibet foram os pioneiros no fornecimento de bórax para a civilização ocidental, com o nome de *tincal*. Nos Estados Unidos o bórax foi encontrado pela primeira vez em Lake County, na Califórnia e mais tarde na região dos desertos do sudeste da Califórnia, em Death Valley, Inyo County e em San Bernardino County. O bórax é o principal mineral associado à kernita, que é minerado nos depósitos estratificados de Boron, Califórnia. Ele também é obtido comercialmente dos depósitos de salmoura de Searles Lake, em Trona, Califórnia.

Apesar de os Estados Unidos serem o maior produtor mundial de bórax, os maiores depósitos de boratos estão localizados na Turquia, principalmente na região de Kirka. O bórax, junto com outros boratos, também é minerado nas montanhas dos Andes, em uma região que pertence à Argentina, Bolívia e Chile. Os minerais geralmente associados são halita, gipsita, ulexita, colemanita, além de vários outros boratos raros.

Uso. Apesar de o boro ser obtido de vários minerais, ele geralmente é transformado em bórax, o principal produto comercial. O bórax tem várias utilizações. A principal delas é na confecção de fibras de vidro para serem usadas como isolante e em tecidos. É utilizado também em sabão e detergentes; como um antiséptico e conservante; em medicina; como solvente em óxidos metálicos para soldas; e como fundente em vários processos de fusão e operações de laboratório. O elemento boro é utilizado como um desoxidante e em ligas em metais não ferrosos; e como um absorvente neutro em blindagens de reatores atômicos. O boro é utilizado também em combustíveis de foguetes a como aditivo em combustíveis de motores. O carboneto de boro, mais duro do que o coríndon, é utilizado como abrasivo.

Nome. O nome bórax vem de uma palavra árabe que designa essa substância.

Ulexita – $NaCaB_5O_6(OH)_6 \cdot 5H_2O$

Cristalografia. Triclínico; $\bar{1}$. Geralmente em massas arredondadas com uma textura aberta, constituída de finos cristais aciculares a fibrosos, que lembram novelos de algodão. Mais raramente em agregados fibrosos compactos, mostrando o efeito de fibra-óptica, sendo então denominada de "pedra TV" (ver Fig. 1.6).

P$\bar{1}$; *a*=8,73, *b*=12,75, *c*=6,70 Å; α=90°16′, β=109°8′, γ=105°7′; *Z*=2. *ds*: 12,3(10), 7,89(7), 6,60(7), 4,19(7), 2,67(7).

Propriedades físicas. *Clivagem* {010} perfeita. **D** 2½; os agregados têm uma dureza aparente 1. **d** 1,96; *Brilho* sedoso. *Cor* branca. Sem gosto. *Óptica*: (+); α=1,491, β=1,504, γ=1,520; 2V=73°.

Composição e estrutura. Na_2O 7,7, CaO 13,8, B_2O_3 43,0, H_2O 35,5%. A estrutura contém grandes grupos aniônicos de composição $[B_5O_6(OH)_6]^{-3}$. Cada cátion Ca^{+2} está envolvido por um poliedro irregular de cinco oxigênios, três grupos (OH) e duas moléculas de H_2O. Cada cátion Na^+ é coordenado octaedricamente por grupos (OH) e moléculas de H_2O. Os octaedros vizinhos compartilham arestas, fazendo cadeias contínuas paralelas ao eixo cristalográfico *c*.

Características diagnósticas. O aspecto de novelos de algodão macios e o brilho sedoso são característicos da ulexita.

Ocorrência. A ulexita cristaliza em regiões áridas, a partir de salmouras formadas em bacias fechadas, como em *playa lakes*. Geralmente associada com bórax. Ocorre de forma abundante nas bacias secas do norte do Chile e na Argentina. Nos Estados Unidos a ulexita é encontrada em grande quantidade em algumas bacias fechadas em Nevada e na Califórnia e associada à colemanita em depósitos terciários estratificados.

Uso. A ulexita é utilizada como fonte de bórax.

Nome. O nome homenageia o químico alemão G. L. Ulex (1811-1883) que descobriu o mineral.

Colemanita – $CaB_3O_4(OH)_3 \cdot H_2O$

Cristalografia. Monoclínico; 2/*m*. Geralmente ocorre como cristais prismáticos curtos, altamente modificados (Fig. 17.36). Pode ocorrer também em agregados maciços, granulares e compactos, com clivagem.

$P2_1/a$; *a*=8,74, *b*=11,26, *c*=6,10 Å, β=110° 7′; *Z*=4. *ds*: 5,64(5), 4,00(4), 3,85(5), 3,13(10), 2,55(5).

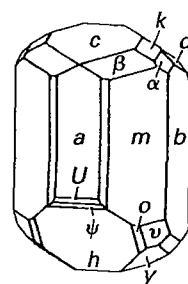



FIGURA 17.36 Colemanita.

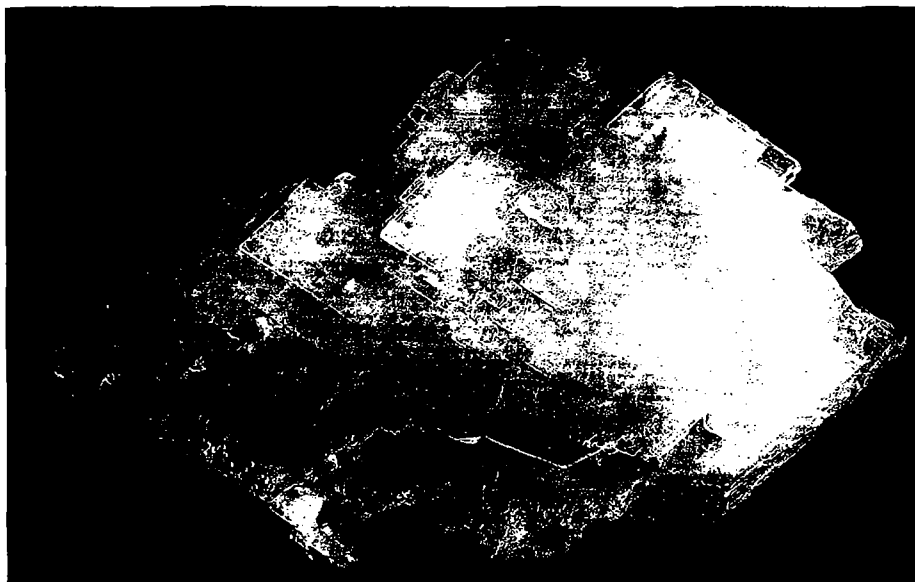



FIGURA 17.37 Barita, Campo magnesífero de Kalahari, Província do Cabo Setentrional, África do Sul (Museu de Mineralogia de Harvard).

Propriedades físicas. *Clivagem* segundo {010} perfeita. **D** 4-4½. **d** 2,42. *Brilho* vítreo. *Cor* incolor a branco. Transparente a translúcido. *Óptica*: (+); α=1,586, β=1,592, γ=1,614; 2V=55°; X=b, $Z \wedge c$=84°. $r > v$.

Composição e estrutura. CaO 27,2%, B_2O_3 50,9%, H_2O 21,9%. A estrutura contém cadeias infinitas paralelas ao eixo cristalográfico *a*, com a composição $[B_3O_4(OH)_2]^{-2}$. Essas cadeias contêm triângulos de BO_3 e de $BO_2(OH)_2$ e tetraedros de $BO_3(OH)$. Íons de Ca e moléculas de H_2O ocorrem dispersos entre as cadeias.

Características diagnósticas. A colemanita é caracterizada por sua clivagem perfeita em uma direção e por se esfoliar quando aquecida.

Ocorrência. Os depósitos de colemanita ocorrem interestratificados com camadas de depósitos lacustres terciários. A ulexita e o bórax estão geralmente associados, acreditando-se que a colemanita se origina da alteração desses minerais. A colemanita é encontrada na Califórnia, em Los Angeles e nos condados de Ventura, São Bernardino e Inyo; em Nevada é encontrada nas Montanhas Muddy e White Basin, em Clark County. Ocorre também extensivamente na Argentina e na Turquia.

Uso. A colemanita é uma fonte de bórax, que na época do descobrimento da kernita, era responsável pela metade do suprimento mundial desse material.

Nome. O nome é em homenagem a William T. Colleman, comerciante de São Francisco, que vendia o material produzido nas minas de colemanita.

Espécies semelhantes. Outros boratos que podes ser abundantes em certas localidades são: *boracita*, $Mg_3ClB_7O_{13}$; *hidroboracita*, $CaMgB_6O_8(OH)_6 \cdot 3H_2O$ e *inyoita*, $CaB_3O_3(OH)_5 \cdot 4H_2O$.

A *sinhalita*, Mg(Al,Fe)BO_4 é um mineral gemológico raro encontrado em cascalhos no Sri Lanka e em Myanmar. Antes da sua descrição como um novo mineral em 1952, as pedras lapidadas eram denominadas erroneamente de peridoto marrom.

Sulfatos e cromatos

Apesar de existirem 319 minerais nessas duas classes, apenas alguns deles são comuns.

Sulfatos anidros e cromatos	
Grupo da barita	
Barita	$BaSO_4$
Celestina	$SrSO_4$
Anglesita	$PbSO_4$
Anidrita	$CaSO_4$
Crocoita	$PbCrO_4$
Sulfatos hidratados e básicos	
Gipsita	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$
Antlerita	$Cu_3SO_4(OH)_4$
Alunita	$KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$

Grupo da barita

Os sulfatos de Ba, de Sr e de Pb, formam um grupo isoestrutural com grupo espacial *Pnma*. Eles têm constantes cristalinas muito próximas e hábitos semelhantes. Os membros do grupo são a barita, a celestina e a anglesita.

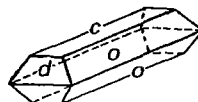
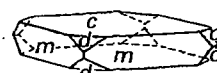
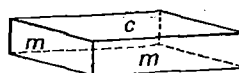



FIGURA 17.38 Cristais de barita.

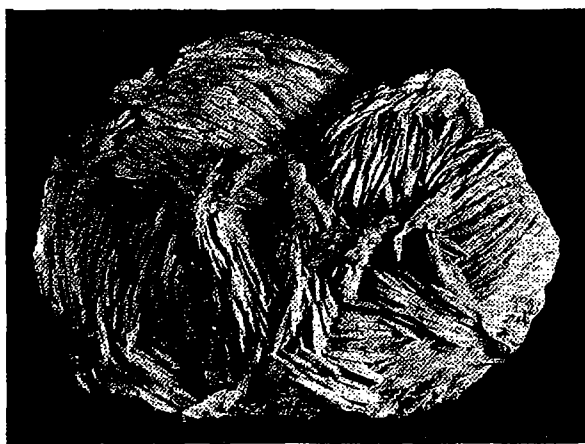



FIGURA 17.39 Barita em um agregado tipo penacho. Cumbria, Inglaterra (Museu de Mineralogia de Harvard).

Barita – $BaSO_4$

Cristalografia. Ortorrômbico; $2/m\ 2/m\ 2/m$. Os cristais são geralmente tabulares segundo {001}; frequentemente podem apresentar formato losangular (Fig. 17.37). Geralmente ocorrem dois primas {0*kl*} e {*h*0*l*}, ambos cortando os vértices dos cristais losangulares ou as arestas dos cristais tabulares, originando cristais prismáticos retangulares alongados na direção do eixo cristalográfico *a* ou do eixo *b* (Fig. 17.38). Muitas vezes os cristais são bastante complexos. Freqüentemente constituem agregados divergentes de cristais tabulares, formando agregados em cristas ou agregados em rosetas – ver Fig. 17.39 e Estampa IV, n^{o} 2. Também pode ocorrer como cristais lamelares, ou em agregados granulares ou terrosos.

Pnma; a=8,87, *b*=5,54, *c*=7,14 Å; *Z*=4. *ds*:3,90 (6), 3,44(10), 3,27(7), 2,10(10), 2,12(8).

Propriedades físicas. *Clivagem* segundo {001} perfeita e segundo {210} menos perfeita. **D**=3-3½. **d** 4,5 (é considerado pesado para um mineral não metálico). *Brilho* vítreo; em alguns espécimens, o brilho é nacarado na base. *Cor* incolor, branco e tonalidades claras de azul, amarelo e vermelho (ver Estampa XII, n^{o} 11, Capítulo 20). *Traço* branco. Transparente a translúcida. *Óptica*: (+); α=1,636; β=1,637, γ=1,648; 2V=37°. X=c, Y=b. $r < v$.

Composição e estrutura. Para a barita pura, BaO 65,7%, SO_3 34,3%. O Sr substitui o Ba, constituindo uma série sólida completa até celestina, mas a maioria dos espécimens se situa próximo a um ou outro membro final da série. Pequenas quantidades de Pb podem substituir o Ba. A estrutura da barita é mostrada na Fig. 17.8 e discutida na página 431.

Características diagnósticas. A barita é reconhecida pela sua densidade relativa alta, clivagens e cristais típicos.

Ocorrência. A barita é um mineral comum e de grande distribuição. Ocorre como um mineral de ganga em veios hidrotermais, associada com minérios de prata, chumbo, cobre, cobalto, manganês e antimônio. Também é encontrada em veios em calcários, junto com a calcita, ou como massas residuais em argilas que cobrem calcários. Ainda pode ser encontrada em arenitos, associada com minérios de cobre. Em certos locais ocorre cimentando arenitos. Ocasionalmente é encontrada como um sinter, depositado por águas de fontes termais.

Ocorrências notáveis de cristais de barita são registradas em Westmoreland e em Cumbria, na Inglaterra; Baia Sprie (Felsöbánya) e outras localidades, na Romênia; e na Saxônia, Alemanha. Barita maciça, em ocorrências na forma de veios, bolsões, ninhos e corpos irregulares, tem sido mineradas nos Estados Unidos nos estados da Geórgia, Tenneesse, Missouri e Arkansas. Barita em agregados na forma de roseta são minerados em Oklahoma.

Uso. Mais de 80% da barita produzida é utilizada em furos de sonda para óleo e gás na lama de sondagem que apoia as hastes da composição e para evitar a fuga de gás. A barita é a fonte primária de Ba para produtos químicos. O principal uso do bário é no *litopônio,* uma combinação de sulfeto de bário e sulfato de zinco, que se transforma em uma mistura de sulfeto de zinco e de sulfato de bário. O litopônio é utilizado na indústria de tintas e em menor escala no revestimento de pisos e em tecidos. O sulfato de bário precipitado, chamado de "fixador do branco" é empregado como carga em papel e tecidos, em cosméticos, como um pigmento e como contraste em radiologia.

Nome. O nome barita é derivado da palavra grega *barys,* que significa *pesado*, em alusão a sua alta densidade relativa.

Celestina – $SrSO_4$

Cristalografia. Ortorrômbico; $2/m\ 2/m\ 2/m$. Os cristais geralmente têm um hábito semelhante ao da barita, mas são menos achatados. São comuns cristais tabulares paralelos a {001}, ou prismáticos paralelos aos eixos cristalográficos *a* ou *b*, com um desenvolvimento proeminente dos prismas {0*kl*} e {*h*0*l*}. Os cristais alongados paralelamente ao eixo *a*, frequentemente estão terminados por faces *d*{101} e *m*{210}, com desenvolvimento aproximadamente igual (Fig. 17.40). Também ocorrem como cristais fibrosos radiados e em agregados granulares.

Pnma; a=8,38, *b*=5,37, *c*=6,85 Å; *Z*=4. *ds*:3,30(10), 3,18(6), 2,97(10), 2,73(6), 2,04(6).

Propriedades físicas. *Clivagem* perfeita segundo {001} e boa segundo {210}. **D** 3-3½. **d** 3,95-3,97. *Brilho* adamantino a vítreo, podendo ser também nacarado. *Cor* incolor, branco, cinza e com frequência azul fraco ou vermelho. Transparente a translúcida. *Óptica*: (+); α=1,622, β=1,624, γ=1,631; 2V=50°. X=c, Y=b.

Composição e estrutura. Para celestina pura, SrO 56,4%, SO_3 43,6%. O Ba substitui o Sr, havendo uma série sólida completa entre celestina e barita. À temperatura ambien-

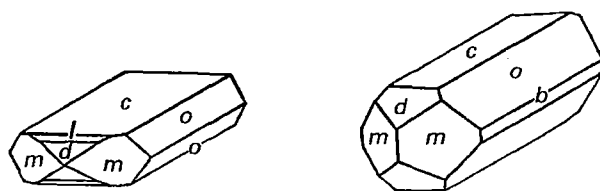



FIGURA 17.40 Cristais de celestina.

te, existe somente uma série limitada entre anidrita $CaSO_4$ e $SrSO_4$. A celestita é isoestrutural com a barita (ver Fig. 17.18).

Características diagnósticas. É comum os cristais ocorrerem com cor cinza-azulada (com um aspecto que lembra o gelo) e brilho adamantino. É diferenciada da barita pelas formas cristalinas menos achatadas, pela densidade relativa menor e por testes químicos para o estrôncio.

Ocorrência. A celestina é encontrada geralmente disseminada em calcários e arenitos, ou em nódulos, e revestindo cavidades em rochas com Sr. Pode ocorrer associada com calcita, dolomita, gipsita, halita, enxofre e fluorita. Também é encontrada como um mineral de ganga em veios de chumbo.

Ocorrências notáveis são registradas junto aos depósitos de enxofre da Sicília; em Yate e Gloucestershire, na Inglaterra. Cristais espetaculares são encontrados em Sakoany, próximo a Majunga, em Madagascar. Nos Estados Unidos é encontrada em Clay Center, em Ohio e em vários locais no noroeste e sudeste de Michigan; em Lampasas, no Texas; e associada à colemanita em Inyo County, na Califórnia.

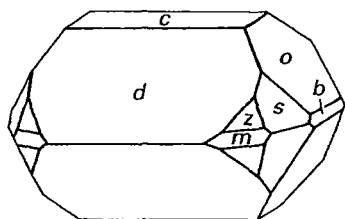
Uso. É utilizada na preparação de nitrato de estrôncio utilizado em fogos de artifício e em balas traçadoras, e com outros sais de estrôncio é utilizada no refino do açúcar de beterraba.

Nome. O nome é derivado do Latim *caelestis*, que significa celeste, em alusão à cor azul fraca encontrada nos primeiros espécimens descritos.

Anglesita – $PbSO_4$

Cristalografia. Ortorrômbico; 2/*m* 2/*m* 2/*m*. Frequentemente em cristais com hábito semelhante ao da barita, mas exibindo formas mais variadas. Os cristais em geral são prismáticos alongados na direção de qualquer um dos eixos cristalográficos e frequentemente exibem muitas formas, com desenvolvimento complexo (Fig. 17.41). Também pode ocorrer maciça, ou em agregados granulares a compactos. Frequentemente terrosa, em camadas concêntricas que podem ter um núcleo inalterado de galena.

Pnma; a=8,47, b=5,39, c=6,94 Å; Z=4. *ds*:4,26(9), 3,81(6), 3,33(9), 3,22(7), 3,00(10).

Propriedades físicas. *Clivagem* segundo {001} boa e em {210} imperfeita. Fratura concoidal. **D** 3,0. **d** 6,2-6,4 (excepcionalmente alta para um mineral não metálico). *Brilho* adamantino quando bem cristalizada e fosca quando maciça. *Cor* incolor, branca, cinza e tonalidades fracas de amarelo. Pode ficar cinza-escura devido a impurezas. Transparente a translúcida. *Óptica*: (+); α=1,877, β=1,883, γ=1,894; 2V=75°; X=c, Y=b. $r < v$.

Composição e estrutura. PbO 73,6%, SO_3 26,4%. A anglesita é isoestrutural com a barita (ver Fig. 17.8 e página 431).

Características diagnósticas. A anglesita é reconhecida pela sua densidade relativa alta, por seu brilho adamantino e por sua associação frequente com galena. Distingue-se da cerussita por não efervescer com ácido nítrico.

Ocorrência. A anglesita é um mineral supergênico comum encontrado na porção oxidada de depósitos de chumbo. Ela é formada pela oxidação da galena, como mostrado pelas camadas concêntricas de anglesita em torno de um núcleo de galena, ou por solubilização e subsequente deposição e recristalização. É comum a anglesita ocorrer associada com galena, cerussita, esfalerita, smithsonita, hemimorfita e óxidos de ferro.

Ocorências notáveis são registradas em Monte Poni, Sardenha, na Itália; Ilha de Anglesey, no País de Gales; Derbyshire, na Inglaterra; e em Leadhills, na Escócia. Também pode ser encontrada em Sidi-Amorben-Salem, na Tunísia; Tsumeb, na Namíbia; Broken Hill, em New South Wales e em Dundas, Tasmania, na Austrália; e Touissit, no Marrocos. É encontrada ainda em cristais embutidos em enxofre em Los Lamentos, Chihuahua, no México. Nos Estados Unidos ocorre em Phoenixville, Pensilvânia; distrito de Tintic, Utah; e no distrito de Coeur d'Alene, Idaho.

Uso. A anglesita é um minério de chumbo de importância secundária.

Nome. O nome deriva da localidade onde foi encontrada originalmente, na Ilha de Anglesey, no País de Gales.

Anidrita – $CaSO_4$

Cristalografia. Ortorrômbico. 2/*m* 2/*m* 2/*m*. Cristais bem formados são raros; quando ocorrem, são tabulares espessos segundo as direções {010}, {100} ou {001} (ver. Fig. 17.42), e também prismáticos paralelos ao eixo cristalográfico *b*. Geralmente maciça ou em massas cristalinas que lembram um mineral isométrico com clivagem cúbica. Também pode ocorrer fibrosa e granular.

Anma; a=6,95, b=6,96, c=6,21 Å; Z=4. *ds*:3,50(10), 2,85(3), 2,33(2), 2,08(2), 1,869(2).

Propriedades físicas. *Clivagem* nas seguintes direções: {010} perfeita, {100} imperfeita e {001} boa. **D** 3-$3\frac{1}{2}$ **d** 2,89-2,98. *Brilho* vítreo a nacarado na clivagem. *Cor* incolor a cinza, também azulada ou violeta. Também pode ser branca, ou colorida com tons de rosa, marrom ou vermelho. *Óptica:* (+); α=1,570, β=1,575, γ=1,614; 2V=44°; X=b, Y=a; $r < v$.

Composição e estrutura. CaO 41,2%, SO_3 58,8%. A estrutura mostrada na Fig. 17.9 é muito diferente daquela da barita. Na anidrita, o Ca está em coordenação 8 com o oxi-

FIGURA 17.41 Anglesita.

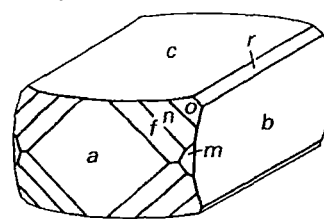



FIGURA 17.42 Anidrita.

gênio de grupos SO_4, enquanto que na barita, o Ba está em coordenação 12 com o oxigênio. Um polimorfo metaestável da anidrita ($\gamma CaSO_4$) é hexagonal e se forma como resultado de uma desidratação lenta da gipsita (ver Fig. 17.45).

Características diagnósticas. A anidrita é caracterizada por sua clivagem em três direções a ângulos retos. Ela se distingue da calcita por sua densidade relativa maior e da gipsita por sua dureza maior. Algumas variedades maciças são difíceis de serem reconhecidas, mas é comum ocorrerem granuladas (com aspecto de açúcar) e devem ser testadas para sulfato.

Alteração. A anidrita, por hidratação e a temperaturas baixas, modifica sua estrutura transformando-se em gipsita, com um aumento em seu volume. Em alguns locais, grandes massas de anidrita sofreram esse processo de alteração.

Ocorrência. A anidrita tem os mesmos modos de ocorrência que a gipsita, e, embora não seja muito comum, muitas vezes ocorre associada a este mineral. É encontrada também associada com depósitos de sal, junto com a rocha que capeia os domos de sal, e em calcários. Também é encontrada em algumas amígdalas em basalto.

Localidades notáveis são: Wieliczka, na Polônia; Aussee, Styria e Hall, próximo a Innsbruck, Tirol, na Áustria; em Bex, Suíça. Nos Estados Unidos, é encontrada em Lockport, Nova York; West Paterson, Nova Jersey; Novo México; e no Texas. Ocorrem em camadas extensas na Nova Escócia.

Uso. A anidrita pulverizada é utilizada como condicionador de solos e em menor escala como um retardador no preparo do cimento Portland. Na Grã-Bretanha e na Alemanha, a anidrita tem sido utilizada como fonte de enxofre para a produção de ácido sulfúrico.

Nome. O nome anidrita vem da palavra grega que significa *sem água*, em contraste com o sulfato de cálcio mais comum, a gipsita, que é hidratada.

Crocoíta – $PbCrO_4$

Cristalografia. Monoclínico; $2/m$. É comum ocorrer como cristais prismáticos delgados, com estrias verticais e em agregados colunares. Pode ocorrer também em agregados granulares.

$P2_1/n$; $a=7{,}11$, $b=7{,}41$, $c=6{,}81$Å, $\beta=102°33'$; $Z=4$. *ds*: 4,96(3), 3,28(10), 2,85(3), 2,33(2), 2,08(2), 1,869(2).

Propriedades físicas. *Clivagem* segundo {110} imperfeita. **D** $2\frac{1}{2}$-3. **d** 5,9-6,1. *Brilho* adamantino. *Cor* vermelho-jacinto claro a vermelho-laranja. *Traço* laranja-amarelo. Translúcida.

Composição e estrutura. PbO 68,9%, CrO_3 31,1%. A crocoíta é isoestrutural com a *monazita*, $CePO_4$; o Pb está em coordenação 9 com o oxigênio, ligando-se a seis tetraedros de CrO_4.

Características diagnósticas. A crocoíta é caracterizada por sua cor, brilho intenso e alta densidade relativa. Ela pode ser confundida com a wulfenita, $PbMoO_4$, mas é distinguida desta por sua cor mais avermelhada, menor densidade relativa e formas cristalinas.

Ocorrência. A crocoíta é um mineral raro, encontrada nas zonas de oxidação de depósitos de chumbo, onde veios de minério de chumbo atravessam rochas contendo cromita. Ocorre associada com piromorfita, cerussita e wulfenita. Depósitos notáveis estão localizados em Dundas, Tasmânia e Beresovsk, próximo a Sverdlovski, nos Montes Urais, Rússia. Nos Estados Unidos é encontrada em pequenas quantidades no distrito de Vulture, no Arizona.

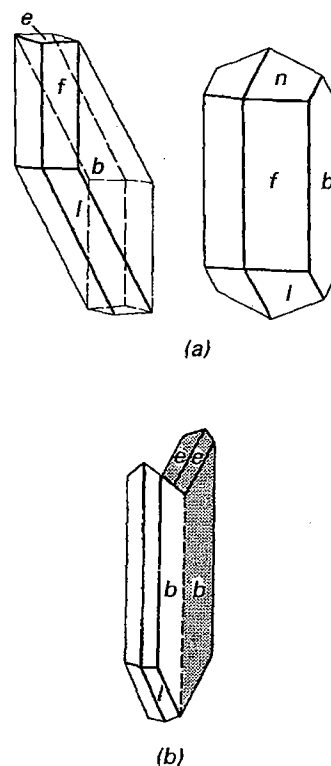



FIGURA 17.43 (a) Cristais de gipsita. (b) Cristais geminados de gipsita.

Uso. A crocoíta não ocorre de forma abundante o suficiente para ter valor comercial, mas é de interesse histórico, porque o elemento cromo foi descoberto nesse mineral.*

Nome. O nome se origina da palavra grega que significa *açafrão*, em alusão à sua cor.

GIPSITA – $CaSO_4 \cdot 2H_2O$

Cristalografia. Monoclínico; $2/m$. Os cristais apresentam hábitos simples (Figs. 17.43 e 17.44); pode ser tabular segundo {010}; podem ter um formato losangular, com as arestas cortadas por {120} e {$\bar{1}$11}. Outras formas são raras. Geminações são comuns em {100} (Fig. 17.43b), resultando seguidamente em cristais gêmeos em forma de cauda de andorinha.

$C2/c$; $a=6{,}28$, $b=15{,}15$, $c=5{,}67$Å, $\beta=114°12'$; $Z=4$. *ds*: 7,56(10), 4,27(5), 3,06(6), 2,87(2), 2,68(3).

Propriedades físicas. *Clivagem* perfeita segundo {010}, originando uma foliação fina; segundo {100}, com uma superfície concoidal; e em {011}, com fratura fibrosa. **D** 2. **d** 2,32. *Brilho* geralmente vítreo, mas pode ser nacarado e sedoso. *Cor* incolor, branco, cinza; pode ocorrer em várias tonalidades de amarelo, vermelho e marrom, resultante de impurezas. Transparente a translúcida – ver Estampa IV, nº 3.

* N. de R.T.: É muito valorizada como mineral para coleção.

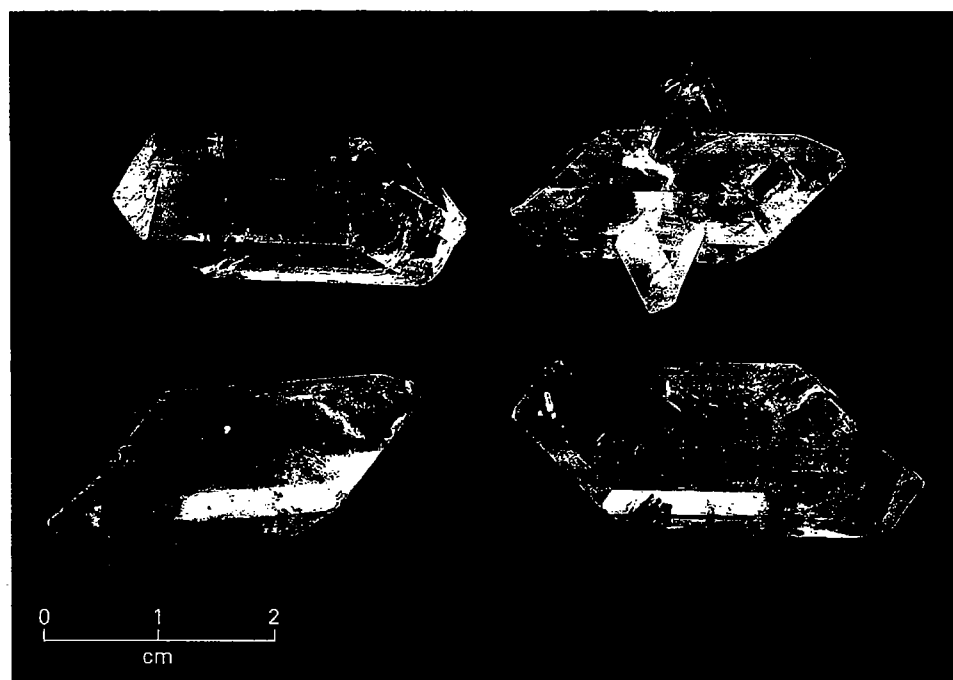



FIGURA 17.44 Cristais de gipsita. Ellsworth, Ohio (Museu de Mineralogia de Harvard).

O *espato acetinado* é uma variedade de gipsita fibrosa, com brilho sedoso. O *alabastro* é uma variedade finamente granulada, de aspecto maciço, geralmente colorida. A *selenita* é uma variedade incolor e transparente, com foliação decorrente da clivagem. *Óptica*: (+); α=1,520, β=1,523, γ=1,530; 2V=58°. $Y=b, X \wedge c= -37°$; $r > v$.

Composição e estrutura. CaO 32,6%, SO_3 46,5%, H_2O 20,9%. Podem se formar várias fases como resultado da desidratação da gipsita. Essas fases são: γ $CaSO_4$, quando toda a água está perdida, e uma fase metaestável $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$. Durante o processo de desidratação, a primeira $1\frac{1}{2}$ molécula de H_2O na gipsita é perdida de forma relativamente contínua entre 0° e 65°C (ver Fig. 17.45), provavelmente com uma mudança muita pequena na estrutura da gipsita. A temperaturas em torno de 70°C, as moléculas remanescentes de $1\frac{1}{2}$

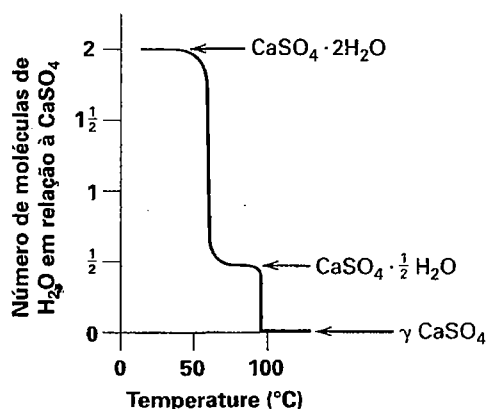



FIGURA 17.45 Curva de desidratação da gipsita, mostrando $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ metaestável a aproximadamente 65°C. Em torno de 100°C, é formado o polimorfo γ $CaSO_4$.

H_2O em $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ ficam retidas de forma relativamente forte, mas a temperatura de aproximadamente 95°C essa água é toda perdida e a estrutura é transformada em um polimorfo de anidrita. A estrutura da gipsita é mostrada na Fig. 17.10 e discutida na página 431-432.

Características diagnósticas. A gipsita é caracterizada por sua clivagem fácil em três direções.*

Ocorrência. A gipsita é um mineral comum, de grande distribuição em rochas sedimentares, ocorrendo frequentemente em camadas espessas. Aparece frequentemente interestratificada com calcários e folhelhos, sendo encontrada também em camadas abaixo de depósitos de sal, como um dos primeiros minerais a se depositar por evaporação de águas salgadas (ver p. 422). Pode recristalizar em veios, formando a variedade *espato acetinado*. Ocorre também como corpos lenticulares ou cristais dispersos em argilas e folhelhos. Frequentemente é formada por alteração da anidrita e, nessas circunstâncias, pode exibir dobramentos, devido ao aumento de volume. Encontrada também em regiões vulcânicas, especialmente onde calcários interagem com vapores de enxofre. Também é comum como mineral de ganga em veios metálicos. Pode ocorrer associada com diferentes minerais, sendo os mais comuns halita, anidrita, dolomita, calcita, enxofre, pirita e quartzo.

A gipsita é o sulfato mais comum e depósitos extensos desse mineral podem ser encontrados em várias localidades no planeta. Os principais produtores são: Estados Unidos, Canadá, Espanha, Tailândia e Irã. Nos Estados Unidos, depósitos comerciais são encontrados em vários estados, mas os principais produtores são Califórnia, Iowa, Nova York, Texas e Oklahoma. A gipsita é encontrada em grandes depósitos no Arizona e no Novo México, onde constitui dunas de areia como em White Sands, no Novo

* N. de R.T.: E pela dureza muito baixa.

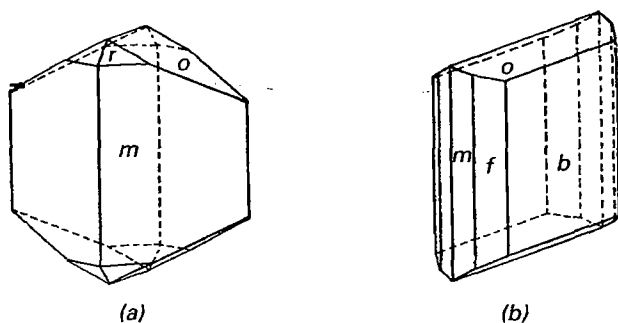



FIGURA 17.46 Cristais de antlerita.

México. Cristais espetaculares ocorrem em diferentes minas no México, principalmente em Naica e Chihuahua.*

Uso. A gipsita é muito utilizada na produção de gesso, para o que é pulverizada e então aquecida até que aproximadamente 75% da água tenham sido retirados, produzindo a substância $CaSO_4{\cdot}H_2O$. Esse material, quando misturado com água, a absorve lentamente, cristaliza e então endurece. O gesso é usado extensivamente em painéis e divisórias, rodapés e rodaforros, revestimento de paredes e para moldes de todos os tipos. A gipsita é utilizada também para fabricar um tipo de gesso mais duro, para uso em decoração de interiores. É utilizada também como condicionador de solos, em fertilizantes. A gipsita não calcinada é utilizada como um retardante no cimento Portland. O espato acetinado e o alabastro são lapidados e polidos para utilização em objetos ornamentais, mas seu uso é restrito, devido à dureza baixa.

Nome. Originado do nome grego dado ao mineral, aplicado especialmente ao mineral calcinado.

Antlerita – $Cu_3SO_4(OH)_4$

Cristalografia. Ortorrômbico. 2/*m* 2/*m* 2/*m*. Os cristais geralmente são tabulares segundo {010} (Fig. 17.46b). Podem ocorrer em cristais prismáticos finos, estriados verticalmente. Também ocorre em agregados paralelos ou reniformes, e maciça.

Pnam; a=8,24, b=11,99, c=6,03 Å; Z=4. *ds*: 4,86(10), 3,60(8), 3,40(3), 2,68(6), 2,57(6).

Propriedades físicas. *Clivagem* segundo {010} perfeita. **D** $3\frac{1}{2}$-4. **d** ± 3,9. *Brilho* vítreo. *Cor* verde-esmeralda a verde-acinzentado escuro. *Traço* verde-pálido. Transparente a translúcida. *Óptica*: (+); α=1,726, β=1,738, γ=1,789; 2V=53°; X=b, Y=a; pleocroísmo X=amarelo-verde, Y azul-verde, Z verde.

Composição e estrutura. CuO 67,3%, SO_3 22,5%, H_2O 10,2%. A estrutura da antlerita contém Cu em dois tipos de coordenação octaédrica: $CuO(OH)_5$ e $CuO_3(OH)_3$. Esses octaedros se ligam com tetraedros de SO_4.

Características diagnósticas. A antlerita é caracterizada por sua cor verde, clivagem segundo {010} e associações. A ausência de efervescência em HCl a distingue da malaquita. Ocorre frequentemente associada com atacamita e brochantita, sendo necessários testes ópticos ou químicos para distingui-la desses minerais.

Ocorrência. A antlerita é encontrada em porções oxidadas de veios de cobre, especialmente em regiões áridas. Era considerado um mineral raro, mas em 1925 foi reconhecida como o mineral primário na maior mina de cobre do mundo, Chuquicamata, no Chile. Ela deve ser formar diretamente como mineral secundário sobre calcocita, ou o cobre deve ser carregado por soluções e se depositar como antlerita, preenchendo fraturas. Nos Estados Unidos, a antlerita é encontrada em Bisbee, no Arizona.

Uso. A anlerita é um minério de cobre.

Nome. O nome deriva da Mina Antler, no Arizona, onde esse mineral foi originalmente descrito.

Espécies semelhantes. *Brochantita,* $Cu_4SO_4(OH)_6$, é semelhante à antlerita em todas as suas propriedades, mas, apesar de ocorrer em um número maior de localidades que a antlerita, não é abundante em nenhuma dessas ocorrências. Até a descoberta da antlerita em 1925, a brochantita era considerada o minério primário em Chuquicamata, no Chile. Outro sulfato de cobre hidratado raro é a *calcantita,* $CuSO_4{\cdot}5H_2O$, que é abundante em Chuquicamat e outras regiões áridas do Chile. A *epsomita,* $MgSO_4{\cdot}7H_2O$, ocorre como eflorescências sobre as rochas no interior de minas e nas paredes de cavernas. A *melanterita,* $FeSO_4{\cdot}7H_2O$, é também um mineral secundário encontrado como eflorescências nas madeiras utilizadas para revestimento de galerias em minas.

Alunita – $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$

Cristalografia. Hexagonal; 3/*m*. Os cristais geralmente são constituídos por uma combinação de pirâmides trigonais, positiva e negativa, lembrando um romboedro, com os ângulos entre as faces próximos aos de um cubo (90°50'). Os cristais podem ser também tabulares segundo {0001}. Comum maciça ou disseminada.

R3m; a=6,97, c=17,38 Å; Z=3. *ds*: 4,94(5), 2,98(10), 2,29(5), 1,89(6), 1,74(5).

Propriedades físicas. *Clivagem* {0001} imperfeita. **D** 4. **d** 2,6-2,8. *Brilho* vítreo a nacarado nos cristais, terroso quando maciça. *Cor* branca, cinza ou avermelhada. Transparente a translúcida. *Óptica*: (+); ω=1,572, ϵ=1,592.

Composição e estrutura. K_2O 11,4%, Al_2O_3 37,0%, SO_3 38,6%, H_2O 13,0%. O Na pode substituir o K até à proporção de Na:K=7:4. Quando o Na excede o K, o mineral passa a se chamar *natroalunita,* $(Na,K)Al_3(SO_4)_2(OH)_6$. Na estrutura da alunita, o K e o Al estão em coordenação 6 em relação ao O e (OH). Os grupos SO_4 compartilham alguns de seus átomos de oxigênio com os octaedros que contém K.

Características diagnósticas. A alunita geralmente é maciça e por isso é difícil de identificá-la em rochas como calcários, bem como distingui-la de outros minerais maciços como anidrita, dolomita e magnesita granular.

Ocorrência. A alunita, também chamada de *pedra de alume* (alumstone), geralmente é originada a partir de soluções com ácido sulfúrico que atuam sobre rochas ricas em feldspato potássico, podendo em alguns locais constituir grandes

---

* N. de R.T.: Em basaltos de Planalto (RS) ocorrem cristais de selenita muito transparentes, incolores, com dezenas de quilogramas.

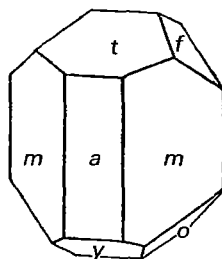



FIGURA 17.47 Volframita.

massas. É encontrada em pequenas quantidades em fumarolas vulcânicas. Nos Estados Unidos é encontrada em Red Mountain, no distrito de San Juan, no Colorado; em Goldfield, Nevada; e em Marysvale, Utah.

Uso. É utilizada na produção de alume. Em Marsysvale, Utah, a alunita foi minerada para obtenção de potássio e alumínio.

Nome. O nome é derivado da palavra latina que significa *alume*.

Espécies semelhantes. *Jarosita*, $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$, o equivalente ferrífero da alunita, é um mineral secundário encontrado em crostas ou revestindo minérios de ferro.

Tungstatos e molibdatos

Os tungstatos e molibdatos compreendem um grupo com 42 minerais. No entanto, aqui são apresentados apenas três: *volframita*, *schellita* e *wulfenita*.

Volframita – (FeMn)WO₄

Cristalografia. Monoclínico; $2/m$. Os cristais geralmente são tabulares segundo {100} (Fig.17.47), com as faces estriadas na direção do eixo cristalográfico *c*. Pode ocorrer em agregados laminados, lamelares ou colunares. Também granular maciço.

*P*2/*c*; a=4,79, b=5,74, c=4,99 Å; β=90°28'; Z=2. *ds*:4,76(5), 3,74(5), 2,95(10), 2,48(6), 1,716(5). Os parâmetros da cela unitária são um pouco inferiores aos parâmetros da *ferberita*, $FeWO_4$, e maiores do que os da *hübnerita*, $MnWO_4$.

Propriedades físicas. *Clivagem* segundo {010} perfeita. **D** 4-4½. **d** 7,0-7,5 (aumenta com o teor de Fe). *Brilho* submetálico a resinoso. *Cor* preta na ferberita, a marrom na hübnerita. Traço de cinza-escuro, quase preto, a marrom.

Composição e estrutura. Fe^{+2} e Mn^{+2} se substituem um ao outro em uma solução sólida completa entre *ferberita*, $FeWO_4$, e *hübnerita*, $MnWO_4$. O percentual de WO_3 é de 76,3% na ferberita e de 76,6 na hübnerita. A estrutura da volframita consiste em grupos distorcidos de tetraedros de (WO_4) e de grupos de octaedros de $(Fe, Mn)O_6$. A partir das distâncias interatômicas em torno do W, é sugerido que esse elemento está em uma coordenação octaédrica distorcida.

Características diagnósticas. A volframita é distinguida de outros minerais por sua cor escura, uma direção de clivagem perfeita e densidade relativa alta.

Ocorrência. A volframita é um mineral relativamente raro, encontrado geralmente em pegmatitos e em veios de quartzo de alta temperatura, associados com granitos. Mais raramente é encontrada também em veios de sulfetos. Ocorre geralmente associada com cassiterita, scheelita, bismuto, quartzo, pirita, galena, esfalerita e arsenopirita. Em alguns veios a volframita pode ser o único mineral metálico presente.

É encontrada em cristais bem formados em Baia Sprie (Felsöbánya), na Romênia e em Horní Slavkov (Schlaggenwald), na República Tcheca, nos vários distritos de estanho da Saxônia, na Alemanha e na Cornualha, na Inglaterra. Países produtores importantes são China, Rússia, Coreia, Tailândia, Bolívia e Austrália. A volframita ocorre nos Estados Unidos em Black Hills, Dakota do Sul. A ferberita foi minerada extensivamente em Boulder County, no Colorado. A hübnerita é encontrada próximo a Silverton, Colorado; distrito de Manmoth, Nevada; e em Black Hills, Dakota do Sul. Mais de 90% dos recursos de tungstênio do mundo estão fora dos Estados Unidos, com mais de 60% se concentrando no sudeste da China.

Uso. A volframita é o principal minério de tungstênio. Este elemento químico é utilizado em ligas metálicas para deixar mais duro vários instrumentos de aço, válvulas, molas, talhadeiras, limas, etc. O seu ponto de fusão alto (3.410°C) requer um processo químico especial para a redução do metal, que é produzido na forma de pó. A partir de processos metalúrgicos, desse pó podem ser fabricados produtos metálicos puros, como filamentos de lâmpadas. O tungstênio é muito utilizado na fabricação de carburetos, materiais mais duros do que qualquer abrasivo natural (menos o diamante), utilizado em ferramentas de corte, brocas para corte de rochas e revestimentos de alta dureza. O tungstato de sódio é utilizado em roupas à prova de fogo e como fixador de cores em tinturas.

Nome. O nome volframita é derivado de uma palavra antiga de origem alemã. Ferberita homenageia M. R. Ferber (1805-1857), um mineralogista amador alemão; hübnerita é em homenagem a A. Hübner, um metalúrgico alemão.

Scheelita – CaWO₄

Cristalografia. Tetragonal; $4/m$. Os cristais em geral são simples bipirâmides {011} (Fig. 17.48). A bipirâmide {112} é muito semelhante a um octaedro nos ângulos. Ocorre ainda maciça ou granular.

*I*4/*a*; a=5,25, c=11,40Å; Z=4. *ds*: 4,77(7), 3,11(10), 1,94(8), 1,596(9), 1,558(7).

Propriedades físicas. *Clivagem* segundo {101} distinta, **D** 4½-5. **d** 5,9-6,1 (incomum para um mineral não me-

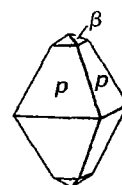



FIGURA 17.48 Scheelita

tálico). *Brilho* vítreo a admantino. *Cor* branca, amarela, verde, marrom. Translúcida; alguns espécimens podem ser transparentes (ver Estampa XII, nº 14, Capítulo 20). A maioria dos cristais de scheelita exibem fluorescência branca-azulada sob luz ultravioleta de onda curta. *Óptica*: (+); $\omega=1,920$, $\epsilon=1,934$.

Composição e estrutura. CaO 19,4% WO_3 80,6%. O Mo pode substituir o W, ocorrendo uma série parcial até *powellita*, $CaMoO_4$. A estrutura da scheelita (Fig. 17.11) consiste em tetraedros achatados de (WO_4) e poliedros de CaO_8.

Características diagnósticas. A scheelita é reconhecida por sua densidade relativa alta, formas cristalinas e fluorescência sob luz ultravioleta de onda curta. Pode ser necessário um teste químico para tungstênio, a fim de se obter uma identificação positiva.

Ocorrência. A scheelita é encontrada em pegmatitos graníticos, em depósitos de metamorfismo de contato e em veios hidrotermais de alta temperatura associados a rochas graníticas. Pode ocorrer em associações com cassiterita, topázio, fluorita, apatita, molibdenita e volframita. Ocorre com estanho em depósitos na Boêmia, na República Tcheca; na Saxônia, Alemanha; na Cornualha, na Inglaterra; e em maior quantidade em New South Wales e Queensland, na Austrália. Nos Estados Unidos, a scheelita é minerada próximo a Mill City e Mina, em Nevada; próximo a Atolia, em San Bernardino County, na Califórnia; e em menor quantidade no Arizona, Utah, Montana e Colorado.

Uso. A scheelita é um minério de tungstênio. A volframita é a principal fonte mundial de tungstênio, mas nos Estados Unidos, a scheelita é mais importante. Cristais transparentes podem ser lapidados para uso como gema.

Nome. Em homenagem a K.W. Scheele (1742-1786), o descobridor do tungstênio.

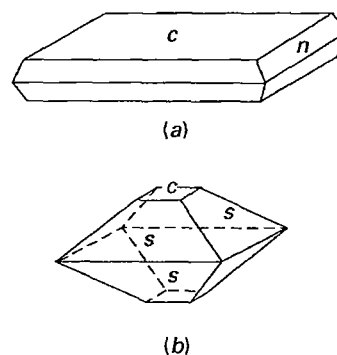



FIGURA 17.49 Cristais de wulfenita.

Wulfenita – $PbMoO_4$

Cristalografia. Tetragonal; 4 ou $4/m$. Os cristais geralmente possuem um contorno quadrado, com hábito tabular, e com o pinacoide {001} proeminente (Figs. 17.49 e 17.50). Alguns cristais podem ser muito delgados. Mais raramente são piramidados (Fig. 17.49b). Alguns cristais podem estar geminados segundo {001}, originando um hábito bipiramidado.

$I4_1/a$; a=5,42, c=12,10Å; Z=4. *ds*: 3,24(10), 3,03(2), 2,72(2), 2,02(3), 1,653(3).

Propriedades físicas. *Clivagem* segundo {011} distinta. **D** 3. **d** ±6,8. *Brilho* vítreo a adamantino. *Cor* amarela, laranja, vermelha, cinza, branca. *Traço* branco. Transparente a subtranslúcida. A wulfenita apresenta piezoeletricidade, o que sugere que sua simetria seja 4 e não $4/m$, como determinado a partir da sua estrutura. *Óptica*: (+); ω=2,404, ϵ=2,283.

Composição e estrutura. PbO 60,8%, MoO_3 39,2%. O Ca pode substituir o Pb, indicando a existência de pelo menos uma série sólida parcial até *powellita*, $Ca(Mo,W)O_4$. A wulfenita é isoestrutural com a scheelita (ver Fig. 17.11).

FIGURA 17.50 Cristais de wulfenita com mimetita. Amostra proveniente da Mina São Francisco, Cucurpe, Sonora, México, com aproximadamente 10 cm de largura (fotografia cortesia de Stuart e Donna Wilensky, Wilensky Fine Minerals, Wurtsboro, Nova York).

Características diagnósticas. A wulfenita é caracterizada por seus cristais tabulares de contorno quadrado, cor laranja a amarela, brilho intenso e associação com outros minerais de chumbo. É distinguida da crocoíta pelas formas cristalinas e com testes químicos para Mo.

Ocorrências. A wulfenita é encontrada na zona de oxidação de veios de chumbo com outros minerais secundários desse elemento, especialmente cerussita, vanadinita e piromorfita. Nos Estados Unidos é encontrada em várias localidades na região sudoeste. Cristais bem formados são encontrados nas minas de Red Cloud, Glove e Mammoth, no Arizona; também na mina Bennett no Novo México; e em Mezica (Mies) e Crna pri Prevaljah (Schwartzenbach), na Eslovênia.

Uso. A wulfenita é utilizada como uma fonte menor de molibdênio, cujo principal minério é a molibdenita, MoS_2.

Nome. Em homenagem a X. F. Wulfen, um mineralogista austríaco.

Fosfatos, arsenatos e vanadatos

Esse grupo de minerais, composto principalmente por fosfatos, é muito grande (com 763 espécies conhecidas, Tabela 15.1), mas a maioria dos seus membros são raros. Da lista de fosfatos, arsenatos e vanadatos abaixo, somente a apatita é considerada um mineral comum.

Trifilita – Litiofilita	$Li(Fe,Mn)PO_4$ – $Li(Mn,Fe)PO_4$
Monazita	$(Ce,La,Y,Th)PO_4$
Grupo da apatita	
Apatita	$Ca_5(PO_4)_3(F,Cl,OH)$
Piromorfita	$Pb_5(PO_4)_3Cl$
Vanadinita	$Pb_5(VO_4)_3Cl$
Eritrita	$Co_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$
Ambligonita	$LiAlPO_4F$
Lazulita –	$(Mg, Fe)Al_2(PO_4)_2(OH)_2$
Scorzalita	$(Fe,Mg)Al_2(PO_4)_2(OH)_2$
Wavellita	$Al_3(PO_4)_2(OH)_3 \cdot 5H_2O$
Turquesa	$CuAl_6(PO_4)_4(OH)_8 \cdot 4H_2O$
Autunita	$Ca(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 10\text{–}12H_2O$
Carnotita	$K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O$

Trifilita – $Li(Fe,Mn)PO_4$
Litiofilita – $Li(Mn,Fe)PO_4$

Cristalografia. Ortorrômbico; $2/m\ 2/m\ 2/m$. Cristais são raros. Geralmente ocorre como agregados maciços com clivagem. Também em agregados compactos.

Pmcn. Para a trifilita: a=6,01, b=4,86, c=10,36 Å; Z=4. *ds*: 4,29(8), 3,51(9), 3,03(9), 2,54(10), 1,75(5).

Propriedades físicas. Clivagem segundo {001} quase perfeita, e na direção {010} imperfeita. **D** $4\frac{1}{2}$-5. **d** 3,42-3,56 (aumenta com o teor de Fe). *Brilho* vítreo a resinoso. *Cor* cinza-azulado na trifilita, a rosa salmão ou marrom-escuro na litiofilita. Pode ficar com manchas pretas por causa do óxido de manganês. Translúcida. *Óptica*: (+); α=1,669-1,694, β=1,673-1,695, γ=1,682-1,700; 2V=0°-55°, X=c, Y=a, Z=b. Os índices de refração aumentam com o teor de Fe.

Composição e estrutura. Existe uma série completa de Fe^{+2} a Mn^{+2}, formando dois membros extremos essencialmente puros. Na estrutura dos membros dessa série, o Li e (Mn, Fe) estão em coordenação 6. Esses octaedros estão ligados ao longo de suas arestas formando cadeias em zigue-zague que estão conectadas por tetraedros de (PO_4).

Características diagnósticas. Esses minerais são caracterizados por suas duas direções de clivagem a ângulos retos, brilho resinoso e associações com outros minerais.

Ocorrência. A trifilita e a litiofilita são minerais de pegmatitos e ocorrem associados com outros fosfatos, com espodumênio, e com berilo. Ocorrências notáveis existem na Bavária, Alemanha e na Finlândia. A litiofilita é encontrada em várias localidades na Argentina. Nos Estados Unidos, a trifilita é encontrada em cristais grandes na Mina Palermo, North Grothon, em New Hampshire, em vários locais em New England e em Black Hills, em South Dakota. A litiofilita é encontrada em Branchville, Connecticut.

Nome. Trifilita é originada de uma palavra grega que significa *três* e *família*, em alusão aos três cátions que contém. A litiofilita é originada das palavras gregas que significam *lítio* e *amigo*.

Monazita – $(Ce, La, Y, Th)PO_4$

Cristalografia. Monoclínico; $2/m$. Os cristais são raros e geralmente pequenos, muitas vezes achatados segundo {100}, ou alongados segundo o eixo cristalográfico b. Geralmente em massas granulares e frequentemente como constituínte de areias.

$P2_1/n$; a=6,79, b=7,01, c=6,46 Å; β=103°38′; Z=4. *ds*: 4,17(3), 3,30(5), 3,09(10), 2,99(2), 2,87(7).

Propriedades físicas. *Clivagem* segundo {100} fraca. Partição segundo {001}. **D** 5-$5\frac{1}{2}$. **d** 4,6-5,4. *Brilho* resinoso. *Cor* amarelada a marrom-avermelhada. Translúcida. *Óptica*: (+); α=1,785-1,800, β=1,787-1,801, γ=1,840-1,850; 2V=10°-20°; X=b, $Z \wedge c$= 2° a 6°.

Composição e estrutura. A monazita é um fosfato de metais de terras-raras, com a composição essencial (Ce, La, Y, Th)PO_4. O conteúdo de Th varia desde pequenas porcentagens até 20% de ThO_2. O Si frequentemente está presente em porcentagem de SiO_2 que chega a várias camadas. A presença de Si foi atribuída à mistura com *torita*, $ThSiO_4$, mas pelo menos em parte deve ser originada pela substituição de (PO_4) por (SiO_4). Na estrutura da monazita, os metais de terras-raras estão em coordenação 9 com o oxigênio, ligando-se a seis tetraedros de PO_4. A monazita é isoestrutural com a *crocoíta*, $PbCrO_4$ (ver página 450).

Características diagnósticas. A monazita é um mineral radioativo. Cristais grandes podem ser distinguidos do zircão por suas formas cristalinas e dureza menor, e da titanita pela forma cristalina e densidade relativa maior. Em caso de dúvida, devem ser feitos testes químicos para fosfato.

Ocorrência. A monazita é um mineral acessório de granitos, aplitos, pegmatitos e da maioria das rochas metamórficas; é um constituínte das areias provenientes da decomposição dessas rochas.* Pode se concentrar nas areias, devido à

* N. de R.T.: São bem conhecidas, no Brasil, as areias monazíticas de Guarapari (ES), de propriedades pretensamente medicinais.

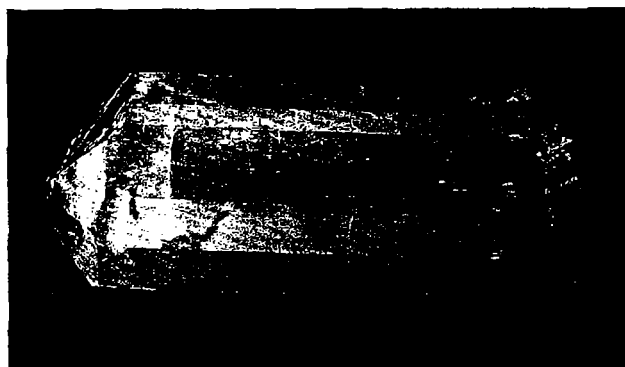



FIGURA 17.51 Cristal de flúor-apatita com um prisma, bipirâmides e um pinacoide. Amostra proveniente de Imilchil, Marrocos, com 4,7 cm de comprimento (fotografia cortesia de Jeff Scovil, coleção © Jeff Scovil).

sua resistência a ataques químicos e à sua alta densidade relativa, ocorrendo associada a outros minerais resistatos e pesados, como a magnetita, a ilmenita, o rutilo e o zircão.

A maior parte do suprimento mundial de monazita vem de areias de praia do Brasil, Índia e Austrália. Um corpo semelhante a um dique, constituído de monazita granular foi minerado perto de Van Rhynsdorp, Província do Cabo, na África do Sul. Nos Estados Unidos é encontrada na Carolina do Norte, tanto em gnaisses como em depósitos arenosos de corrente; e nas areias de praia da Flórida.

Uso. A monazita é utilizada como fonte primária de óxido de tório, cujo conteúdo nesse mineral é da ordem de 1% a 20%; o conteúdo médio na monazita comercial é em torno de 3% a 9%. O óxido de tório é utilizado na confecção de mantas incandescentes para lâmpadas de gás.

O tório é um elemento radioativo que está sendo estudado para ser utilizado como fonte de energia atômica. Um reator atômico comercial de tório está em operação em Fort St. Vrain, no Colorado. Em geologia, a monazita é utilizada para datações radiométricas.

Nome. O nome monazita é derivado da palavra grega *monachos*, que significa *solitário*, em alusão à raridade desse mineral.

Grupo da apatita

APATITA – $Ca_5(PO_4)_3(F,Cl,OH)$ IV

Cristalografia. Hexagonal; $6/m$. É comum ocorrer em cristais com hábito prismático alongado, ver Fig. 17.51; por vezes em hábito prismático curto a tabular. Geralmente os cristais são terminados em bipirâmides $\{10\bar{1}1\}$ proeminentes e um plano basal. Alguns cristais mostram faces de uma bipirâmide hexagonal (μ, Fig. 17.52c), o que revela sua simetria real. Também pode ocorrer em massas granulares a compactas.

$P6_3/m$; a=9,39, c=6,89Å; Z=2. *ds*: 2,80(10), 2,77(4), 2,70(6), 1,84(6), 1,745(3).

Propriedades físicas. *Clivagem* {0001} fraca. **D** 5 (pode ser riscada por uma faca). **d** 3,15-3,20. *Brilho* vítreo a subresinoso. *Cor* geralmente tonalidades de verde ou marrom; também azul, violeta, incolor, ver Estampa IV, nº 4. Transparente a translúcida. *Óptica*: (−); ω=1,633, ε=1,630 (fluorapatita).

Composição e estrutura. $Ca_5(PO_4)_3F$, *fluorapatita*, é a mais comum; mais raramente $Ca_5(PO_4)_3Cl$, *cloroapatita*, e $Ca_5(PO_4)_3(OH)$, *hidroxiapatita*. Os elementos F e Cl e OH podem se substituir entre si, constituindo séries completas. (CO_3, OH) podem substituir (PO_4), gerando carbonatoapatita. O grupo (PO_4) pode ser substituído parcialmente por (SO_4) ou por (SiO_4). A substituição de P^{+5} por S^{+6} é compensada pela substituição do Ca^{+2} por Na^{+}. Além disso, a substituição do P^{+5} por S^{+6} é balanceada pela substituição do P^{+5} por Si^{+4}. O Mn e o Sr podem substituir em parte o Ca. A estrutura da apatita está ilustrada na Fig. 17.12.

Colofano. Este termo tem sido empregado para a apatita criptocristalina em agregados maciços, que constitui a massa principal das rochas fosfáticas e de ossos fossilizados. Estudos de raios X indicam que esse material é constituído essencialmente de apatita, o que mostra que não é necessário outro nome, como se fosse uma nova espécie. A aparência física do colofano é de uma massa densa, com uma estrutura concrecionária ou colomorfa. Geralmente é impuro, com pequenas quantidades de carbonato de cálcio.

Ocorrência. A apatita é um mineral comum e largamente disseminado como mineral acessório em rochas ígneas, sedimentares e metamórficas. É encontrada também em pegmatitos e outros tipos de veios, provavelmente de origem hidrotermal. Também é encontrada em corpos de magnetita titanífera. Ocasionalmente pode se concentrar em grandes depósitos ou veios associados a rochas alcalinas. Os materiais fosfáticos de ossos e dentes são membros do grupo da apatita.

A apatita ocorre em grandes quantidades ao longo da costa sul da Noruega, entre Langesund e Arendal, onde ela é encontrada em veios e bolsões associados a gabros. Ocorre também disseminada em minério de Fe em Kiruna, Suécia e em Tahawas, Nova York. Em Ontário e Quebec, no Canadá, grandes cristais de apatita já foram minerados. O maior depósito mun-

(a)

(b)

(c)

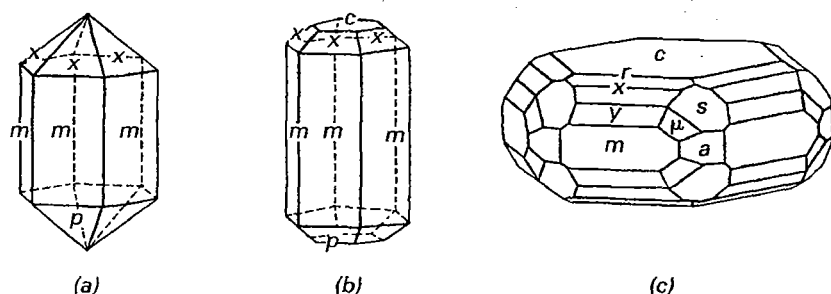



FIGURA 17.52 Cristais de apatita.

QUADRO 17.1 A origem dos produtos químicos em fertilizantes

Os contêineres com fertilizantes químicos expõem de forma proeminente três números que representam o porcentual em peso dos seus três maiores componentes: nitrogênio, fósforo e potássio (**NPK**). Outros componentes, como S, Mg e Fe, em geral estão presentes em quantidades menores e por isso aparecem listados em uma tabela com letras menores.

O nitrogênio usado em fertilizantes é obtido de amônia, NH_3, e de sais de nitrato (NO_3^-). A maior parte da amônia é produzida pela destilação fracionada de ar líquido. Os maiores produtores mundiais de amônia são a Rússia, a China, os Estados Unidos e a Índia.

O fósforo nos fertilizantes é proveniente de rochas sedimentares fosfáticas (também conhecidas como fosforitos). Em torno de 90% da produção mundial de fosfato são consumidos em fertilizantes químicos. O mineral que é minerado é a **apatita** $Ca_5(PO_4)_3(F,Cl,OH)$, que ocorre em rochas ígneas e sedimentares. A apatita de rochas ígneas em geral tem uma composição próxima de $Ca_5(PO_4)_3(OH,F)$, enquanto que a apatita sedimentar, também conhecida como carbonatoapatita, tem uma composição mais próxima de $Ca_5(PO_4,CO_3,OH)_3(F,OH)$. Os depósitos sedimentares contém apatita em massas compactas ou nodulares. A apatita pode ser derivada de diferentes fontes, incluindo invertebrados marinhos que secretam conchas de fosfato de cálcio, além de ossos e excrementos de vertebrados. Assim, a deposição de fosfatos sedimentares continua ativa nos dias de hoje. Camadas de fosforitos, tipicamente contém em torno de 30% de P_2O_5. Os Estados Unidos são o maior exportador de rochas fosfáticas, mas o Marrocos possui as maiores reservas desse material. As regiões de maior produção nos Estados Unidos estão ao longo da costa Leste (Carolina do Sul, Geórgia e Flórida) e na Formação Phosforia em Idaho.

O potássio é o terceiro componente dos fertilizantes químicos. Esse elemento é obtido de depósitos de sal com potássio que foram originados de evaporitos marinhos (ver Quadro 16.2). Os minerais de potássio mais importantes são a **silvita**, KCl, a **carnallita** e a **langbeinita** (ver composição no Quadro 16.2). A mistura de KCl e NaCl, conhecida como **silvinita**, é o principal minério de potássio, cujos maiores depósitos estão localizados em Saskatchewan, no Canadá. A Rússia está em segundo lugar, com aproximadamente 32% das reservas mundiais de potássio em bacias sedimentares.

FERTILIZANTES 16-8-8	%
Nitrogênio total (N)	16,00
Ácido fosfórico disponível (P_2O_5)	8,00
Potássio solúvel (K_2O)	8,00
Enxofre	14,00

O enxofre é um componente adicional comum nos fertilizantes químicos. Somente 10% do enxofre produzido no mundo é comercializado no mercado internacional como enxofre puro. A maioria é recuperado ou convertido em ácido sulfúrico, H_2SO_4, que não é apenas um produto químico industrial básico, mas também amplamente utilizado em fertilizantes químicos. Os quatro maiores produtores mundiais de enxofre são os Estados Unidos, a Rússia, o Canadá e a China. A maior parte da produção mundial é proveniente de *domos de sal*. Esses domos são grandes estruturas geológicas subsuperficiais, que consistem em um cilindro vertical de sal embutido em estratos sedimentares horizontais ou inclinados. Domos de sal ao longo da costa do Golfo do México contêm grande quantidade de enxofre, bem como NaCl e potássio. O enxofre também é recuperado (em geral na forma de ácido sulfúrico) como um subproduto de gás natural e de óleo cru, bem como de sulfetos, sendo a pirita, FeS_2, o mais comum.

dial de apatita está localizado na Península de Kola, em Kirovsk, Karelia, Rússia. Nessa localidade, a apatita ocorre em agregados granulares intimamente associada com nefelina e titanita, como grandes lentes entre dois tipos de rochas alcalinas. Cristais de apatita perfeitos em pegmatitos e veios ocorrem em várias localidades no Tirol, Áustria; na Suíça; em Panasqueira, Portugal; e em Jumilla, Espanha. Nos Estados Unidos, em Auburn, Maine; St. Lawrence County, Nova York; Alexander County, Carolina do Norte; e em San Diego County, Califórnia.

A variedade colofano é um importante constituínte das *rochas fosfáticas*, também denominadas *fosforitos*. Os ossos são constituidos por fosfato de cálcio e grandes corpos de fosforitos são derivados da acumulação de restos de animais, bem como a partir da precipitação química da água do mar. Depósitos comerciais de fosforitos são encontrados no norte da França, na Bélgica, Espanha e especialmente na região norte da África, incluindo Tunísia, Argélia e Marrocos. Nos Estados Unidos, depóstos de fosfato de alto teor são encontrados no Tennessee, Wyoming e em Idaho. Depósitos intermitentes de "nódulos" de fosfato são encontrados ao longo da costa Atlântica da Carolina do Norte até a Flórida. Os depósitos mais produtivos nos Estados Unidos estão localizados na Flórida.

Uso. A apatita cristalizada tem sido utilizada extensivamente como uma fonte de fosfato para fertilizantes. No entanto, hoje em dia somente os depósitos da Península de Kola são importantes para esse tipo de aproveitamento, pois os depósitos de fosforitos suprem a maior parte do fosfato para fertilizantes (ver Quadro 17.1) O fosfato de cálcio é tratado com ácido sulfúrico e se transforma em um superfosfato, que o deixa mais solúvel para os ácidos que existem diluídos no solo. Cristais transparentes de apatita, com diferentes cores são utilizados também como gemas (ver Estampa XII, nº 8, Capítulo 20). No entanto, por ter uma dureza baixa, esse mineral não tem uma utilização muito intensa como material gemológico.

Nome. O nome é originado da palavra grega *apate*, que significa engano, pois as variedades gemológicas eram confundidas com outros minerais.

Piromorfita – $Pb_5(PO_4)_3Cl$

Cristalografia. Hexagonal; $6/m$. Os cristais geralmente são prismáticos, com um plano basal (Fig. 17.53). Raramente exibem pirâmides. Frequentemente com hábito em barril. Algumas vezes os prismas são ocos, conferindo ao cristal um aspecto cavernoso. Ocorre também em agregados paralelos. Frequentemente globular, reniforme, fibroso e granular.

$P6_3m$; a=9,97, c=7,32 Å; Z=2. *ds*: 4,31(6), 4,09(9), 2,95(10), 2,05(8), 1,94(7).

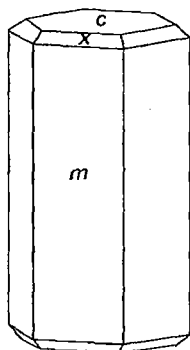



FIGURA 17.53 Piromorfita.

Propriedades físicas. **D** $3\frac{1}{2}$-4. **d** 7,04. *Brilho* resinoso a adamantino. *Cor* geralmente varias tonalidades de verde, marrom e amarelo; raramente amarelo-laranja, cinza, branco. *Traço* branco. Subtransparente a translúcido. *Tenacidade* frágil. *Óptica*: (−), ω=2,058, ϵ=2,048.

Composição e estrutura. Para $Pb_5(PO_4)_3Cl$ puro, PbO 82,2%, P_2O_5 15,7%, Cl 2,6%. (AsO_4) substitui (PO_4), existindo uma série completa até *mimetita* $Pb_5(AsO_4)_3Cl$. O Ca pode substituir em parte o Pb. A piromorfita é isoestrutural com a apatita (ver Fig. 17.12).

Características diagnósticas. A piromorfita é caracterizada por sua forma cristalina, brilho intenso e densidade relativa alta.

Ocorrência. A piromorfita é um mineral supergênico encontrado em porções oxidadas de veios de chumbo, associada a outros minerais oxidados de chumbo e de zinco. Ocorrências importantes são as minas de chumbo em Ems, em Nassau e em Zschopau, Saxônia, na Alemanha; Príbam, na República Tcheca; Beresovsk, Montes Urais; em Cumbria, na Inglaterra e em Leadhills, na Escócia. Nos Estados Unidos é encontrada em Phoenixville, na Pensilvânia e no distrito de Coeur d'Alene, em Idaho.

Uso. A priromorfita é um minério de chumbo de menor importância.

Nome. O nome é derivado de duas palavras gregas que significam *fogo* e *forma*, em alusão à forma cristalina aparente que assume quando esfria após ser fundida.

Espécies semelhantes. A *mimetita*, $Pb_5(AsO_4)_3Cl$, é isoestrutural com a piromorfita e é similar na aparência, ocorrência e na maioria das suas propriedades físicas e químicas.

Vanadinita – $Pb_5(VO_4)Cl$

Cristalografia. Hexagonal; $6/m$. O modo mais comum de ocorrência é como cristais prismáticos segundo $\{10\bar{1}0\}$ e {0001}. Pode ter pequenas faces piramidais, aparecendo raramente a bipirâmide hexagonal. Pode ocorrer como cristais arredondados, em alguns casos cavernosos. Também em formas globulares e como incrustrações.

$P6_3/m$; a=10,33, c=7,35Å; Z=2. *ds*: 4,47(3), 4,22(4), 3,38(6), 3,07(9), 2,99(10).

Propriedades físicas. **D** 3. **d** 6,9. *Brilho* resinoso a adamantino. *Cor* vermelho rubi, marrom, amarela. *Traço* amarelo acastanhado. Transparente a translúcido. *Óptica*: (−); ω=2,25-2,42, ϵ=2,20-2,35. Os índices de refração diminuem com a substituição do V por As ou P.

Composição. PbO 78,7%, V_2O_5 19,4%, Cl 2,5%. PO_4 e AsO_4 substituem em pequenas quantidades o VO_4. Na variedade *endlichita*, com composição intermediária entre vanadinita e mimetita, a proporção de V_2O_5 para As_2O_5 é de aproximadamente 1:1. Pequenas quantidades de Ca, Zn e Cu substituem o Pb. A vanadinita é isoestrutural com a apatita (ver Fig. 17.12)

Características diagnósticas. A vanadinita é caracterizada por sua forma cristalina, brilho intenso e densidade relativa alta; é distinguida da piromorfita e da mimetita pela cor.

Ocorrências. A vanadinita é um mineral secundário raro, encontrada na porção oxidada de veios de chumbo, associada a outros minerais secundários de chumbo. É encontrada como cristais bem formados próximo a Oudjda, no Marrocos, e em Grootfontein, na Namíbia. Nos Estados Unidos, ocorre em vários distritos no Arizona e no Novo México.

Uso. A vanadinita é fonte de vanádio e um minério de chumbo de menor importância. O vanádio é obtido principalmente de outros minerais, como a *patronita*, VS_4; do vanadato *carnotita*, $K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O$; e de uma mica vanadinífera, *roscoelita*, $KV_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$. O vanádio é utilizado principalmente em ligas metálicas para aumentar a dureza do aço. O ácido metavanádico, HVO_3, é um pigmento amarelo, conhecido como bronze de vanádio. O óxido de vanádio é um fixador em tinturas.

Nome. O nome é uma alusão à composição.

Eritrita – $Co_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$

Cristalografia. Monoclínico; $2/m$. Os cristais são prismáticos e estriados verticalmente. Ocorre geralmente como crostas, assumindo os formatos globular, radiado e reniforme. Também pulverulenta e terrosa.

C2/m; a=10,20, b=13,37, c=4,74 Å; β=105°; Z=2. *ds*: 6,65(10), 3,34(1), 3,22(1), 2,70(1), 2,32(1).

Propriedades físicas. *Clivagem* segundo {010} perfeita. **D** $1\frac{1}{2}$-$2\frac{1}{2}$. **d** 3,06. *Brilho* adamantino a vítreo, nacarado na clivagem. *Cor* carmesin a rosa. Translúcido. *Óptica*: (−); α=1,626, β=1,661, γ=1,699; 2V ±90°; X=b, $Z \wedge c$=31°; $r > v$. Pleocroísmo X rosa, Y violeta, Z vermelho.

Composição e estrutura. CoO 37,5%, As_2O_5 38,4%, H_2O 24,1%. O Ni substitui o Co, formando uma série completa com *annabergita*, $Ni_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$, de cor verde-clara, também chamada de *flor de níquel*. A estrutura da eritrita é do tipo em camadas, com ligações fortes entre tetraedros (AsO_4) e octaedros Co(O, H_2O), que se ligam por vértices comuns. As camadas paralelas a (010) são mantidas unidas por forças de ligação residuais fracas.

Características diagnósticas. A associação da eritrita com outros minerais de cobalto e sua cor rosa, em geral são suficientes para distingui-la de outros minerais.

Ocorrência. A eritrita é um mineral secundário raro. A ocorrência em crostas cor de rosa, conhecidas como *flor de cobalto*, é um produto de alteração de arsenetos de cobalto. Raramente ocorre em grandes quantidades e geralmente quando aparece como crostas ou agregados finos, está preenchendo fraturas. Ocorrências importantes estão localizadas em Schneeberg, Saxônia, na Alemanha e em Bon Azzer, no Marrocos.

Uso. Apesar de a eritrita não ter importância econômica, ela é utilizada como guia de prospecção para outros minerais de cobalto e para a prata nativa.

Nome. O nome é derivado da palavra grega *erythros*, que significa *vermelho*.

Espécies semelhantes. A *vivianita*, $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$, é um mineral secundário formado pelo intemperismo de depósitos de minérios de Fe e Mn, também encontrada em pegmatitos que contenham minerais de fosfato, em sedimentos e em depósitos aluviais recentes. É encontrada também em incrustações sobre fósseis, ou substituindo material fossilífero.

Ambligonita – $LiAlFPO_4$

Cristalografia. Triclínico: $\bar{1}$. Geralmente ocorre em massas de granulação grosseira, com clivagem. Cristais são raros, equidimensionais e geralmente ásperos quando grandes. Frequentemente geminados segundo {111}.

P$\bar{1}$; a=5,19, b=7,12, c=5,04 Å; α=112°02′, β=97°50′, γ=68°8′; Z=2. *ds*: 4,64(10), 3,15(10), 2,93(10), 2,39(5), 2,11(4).

Propriedades físicas. *Clivagem* segundo {100} perfeita, {110} boa e {0$\bar{1}$1} distinta. **D** 6. **d** 3,0-3,1. *Brilho* vítreo, nacarado na clivagem {100}. *Cor* branca a verde pálido ou azul, raramente amarela (ver Estampa XII, nº 4, Capítulo 20). Translúcida. *Óptica*: (−); α=1,58-1,60, β=1,50-1,62, γ=1,60-1,63; 2V= 50-90°; $r > v$. Os índices de refração aumentam à medida que (OH) substitui o F.

Composição e estrutura. Li_2O 10,1%, Al_2O_3 34,4%, F 12,9%, P_2O_5 47,9%. O Na substitui o Li; (OH) substitui o F e provavelmente forma uma série completa. Quando OH>F, o mineral é conhecido como *montebrasita*. Na estrutura da ambligonita, octaedros de AlO_6 e tetraedros de PO_4 estão ligados pelos vértices; o Li está em coordenação 5 e se situa entre tetraedros de PO_4 e o octaedro de Al mais próximo. A estrutura é compacta, refletida pela densidade relativa relativamente alta.

Características diagnósticas. Fragmentos de clivagem podem ser confundidos com feldspatos, mas se distinguem destes pelos ângulos de clivagem.

Ocorrência. A ambligonita é um mineral raro, encontrado em pegmatitos graníticos junto com espodumênio, turmalina, lepidolita e apatita. É encontrada em Montebras, na França. Nos Estados Unidos, existem ocorrências em Hebron, Paris, Auburn e Peru, no Maine; em Portland, Connecticut e em Black Hills, Dakota do Sul.

Uso. A ambligonita é utilizada como uma fonte de lítio.

Nome. O nome é originada de duas palavras Gregas, *amblys*, que significa *obtuso* e *gonia*, que significa *ângulo*, em alusão ao ângulo entre as clivagens.

Espécies semelhantes. A *berilonita*, $NaBePO_4$, incolor, e a *brasilianita*, $NaAl_3(PO_4)_2(OH)_4$, incolor a amarelo, são minerais gemológicos raros encontrados em pegmatitos.

Lazulita – $(Mg, Fe)Al_2(PO_4)_2(OH)_2$; *Scorzalita* – $(Fe, Mg)Al_2(PO_4)_2(OH)_2$

Cristalografia. Monoclínico; $2/m$. Cristais exibindo prismas {*hkl*} dispostos em degraus são raros. Geralmente maciça, granular a compacta.

P2_1/*c*; a=7,12, b=7,26, c=7,24Å; β=118°55′; Z=2. *ds*: 6,15(8), 3,23 (8), 3,20(7), 3,14(10), 3,07(10).

Propriedades físicas. Clivagem {110} indistinta. **D** 5-$5\frac{1}{2}$. **d** 3,0-3,1. *Brilho* vítreo. *Cor* azul celeste. Translúcido. *Óptica*: (−); α=1,604-1,639; β=1,626-1,670, γ=1,637-1,680, 2V=60°; Y=b, $X \wedge c$= 10°; $r < v$. Absorção X<Y<Z. Os índices de refração aumentam com o aumento do teor de Fe^{+2}

Composição e estrutura. Provavelmente exista uma solução sólida completa de lazulita até scorzalita, com a subs-

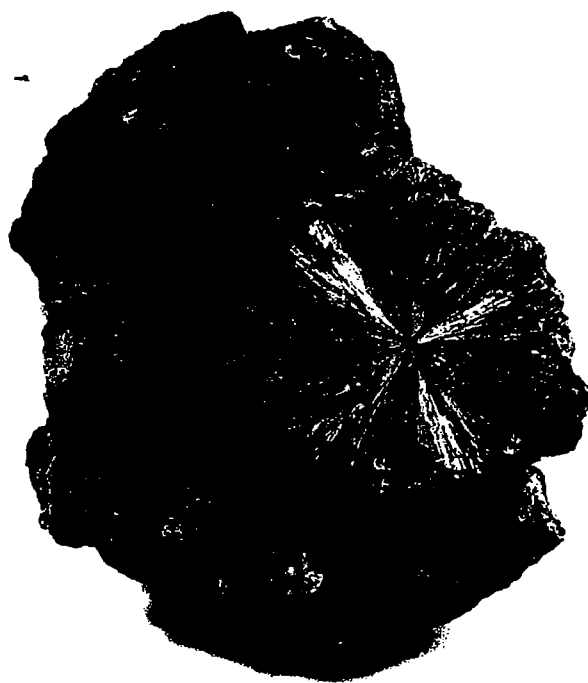



FIGURA 17.54 Wavellita. Hot Springs, Arkansas (Museu de Mineralogia de Harvard).

tituição do Fe^{+2} por Mg. Na estrutura, octaedros de (Mg,Fe) $(O,OH)_6$ estão ligados pelas arestas e pelas faces com octaedros de $Al(O,OH)_6$, formando grupos que se ligam entre si e a tetraedros de PO_4.

Características diagnósticas. Quando não ocorre bem cristalizada, é difícil distinguir a lazulita de outros minerais azuis sem testes ópticos e químicos.

Ocorrência. Os membros da série lazulita-scorzalita são minerais raros, encontrados em rochas de alto grau de metamorfismo e em pegmatitos. Esses minerais geralmente estão associados à cianita, andaluzita, coríndon, rutilo, sillimanita e granadas. Ocorrências importantes estão em Salzburg, na Áustria; Krieglach, Styria; e em Horrsjoberg, na Suécia. Nos Estados Unidos, eles são encontrados com coríndon em Crowder's Mountain, Gston County, Carolina do Norte; com rutilo em Graves Mountain, Lincoln County, na Geórgia; e com andaluzita em White Mountains, Ynyo County, na Califórnia.

Uso. A lazulita é utilizada como uma gema de menor valor.

Nome. O nome lazulita deriva de uma palavra árabe, que significa *paraíso*, em alusão à cor azul do mineral. O nome scorzalita é em homenagem a E. P. Scorza, mineralogista brasileiro.

Wavellita – $Al_3(PO_4)_2(OH)_3{\cdot}5H_2O$

Cristalografia. Ortorrômbico; $2/m\ 2/m\ 2/m$. Cristais individuais são raros. Geralmente ocorre em agregados radiados, esferulíticos (Fig. 17.54) e globulares.

Pcmn; a=9,62, b=17,34, c=6,99 Å; Z=4. *ds*: 8,39(10), 5,64(6), 3,44(8), 3,20(8), 2,56(8).

Propriedades físicas. *Clivagem* {110} e {101} boas. **D** $3\frac{1}{2}$-4. **d** 2,36. *Brilho* vítreo. *Cor* branca, amarela, verde e marrom. Translúcida. *Óptica* (+); α=1,525, β=1,535, γ=1,550; 2V=70°. $X=b, Y=a; r > v$.

Composição e estrutura. Al_2O_3 38,0%, P_2O_5 35,2%, H_2O 26,8%. O F pode substituir OH. Detalhes sobre a estrutura desse mineral são incertos. Octaedros de $Al(O,OH)_6$ estão ligados a tetraedros PO_4 pelos vértices.

Características diagnósticas. Quase sempre encontrada em agregados globulares radiados.

Ocorrência. A wavellita é um mineral secundário encontrado em fraturas em rochas aluminosas de baixo grau de metamorfismo e em depósitos de limonita e fosforita. Apesar de ocorrer em várias localidades, raramente é encontrada em grandes quantidades. Esse mineral é abundante nos veios de estanho de Llallagua, na Bolívia. Nos Estados Unidos, a wavellita ocorre em várias localidades no Arkansas.

Nome. O nome é em homenagem ao Dr. William Wavel, que descobriu o mineral.

Turquesa – $CuAl_6(PO_4)_4(OH)_8{\cdot}4H_2O$

Cristalografia. Triclínico; $\bar{1}$. Geralmente é criptocristalina, ocorrendo raramente como cristais minúsculos. Também pode ser maciça compacta, reniforme, estalactítica. Em veios finos, incrustações e grãos disseminados.

$P\bar{1}$; a=7,48, b=9,95, c=7,69; α=111°39′, β=115°23′, γ=69°26′; Z=1. ds: 6,16(7), 4,80(6), 3,68(10), 3,44(7), 3,28(7).

Propriedades físicas. *Clivagem* segundo {001} perfeita e segundo {010} boa (raramente vista). **D** 6. **d** 2,6-2,8. *Brilho* ceroso. *Cor* azul, verde-azulado, verde (ver Estampas IV, nº 5 e XI, 7). Transmite a luz em fatias finas. *Óptica*: (+); α=1,61, β=1,62, γ=1,65; 2V=40°; $r < v$ forte.

Composição e estrutura. O Fe^{+3} substitui o Al, existindo uma série completa entre turquesa e calcossiderita, $CuFe^{+3}_6(PO_4)_4(OH)_8{\cdot}4H_2O$. A estrutura consiste em tetraedros de PO_4 e octaedros de (Al, Fe^{+3}) ligados por vértices comuns. Espaços vazios regulares na estrutura contêm Cu, que está coordenado a 4(OH) e moléculas de $2H_2O$.

Características diagnósticas. A turquesa pode ser reconhecida por sua cor e é mais dura que a crisocola, o único mineral comum com o qual pode ser confundida. Existem muitas imitações de turquesa no mercado.

Ocorrência. A turquesa é um mineral secundário, geralmente encontrada em pequenos veios associada a rochas vulcânicas silicosas em regiões áridas. Os famosos depósitos da Pérsia ocorrem em traquitos, próximo a Nishapur, na Província de Khorasan, no Irã. Nos Estados Unidos, a turquesa é encontrada em uma rocha traquítica alterada em Los Cerillos Mountains, próximo a Santa Fé e em outros locais do Novo México. Também é encontrada no Arizona, em Nevada e na Califórnia. Cristais pequenos foram encontrados em Lunch Station, Virgínia.

Uso. A turquesa é utilizada como material gemológico, geralmente lapidada na forma oval ou redonda. Muitas amos-

tras de turquesa exibem veios dos vários materiais que podem ocorrer como ganga, sendo então comercializadas com o nome de turquesa com matriz.

Nome. O nome é derivado da palavra francesa *turquoise*, que significa *turca*, pois as primeiras pedras chegaram da Pérsia para a Europa através da Turquia.

Espécies semelhantes. *Variscita*, $Al(PO_4)\cdot 2H_2O$, é um mineral maciço esverdeado que lembra a turquesa e também é utilizado como gema. Esse mineral foi encontrado em nódulos em um grande depósito em Fairfield, Utah.

Autunita – $Ca(UO_2)_2(PO_4)_2\cdot 10\text{–}12H_2O$

Cristalografia. Tetragonal; $4/m\ 2/m\ 2/m$. Os cristais são tabulares segundo {001}; são comuns agrupamentos subparalelos, mas pode ocorrer também em agregados lamelares e foliados.

I4/mmm; a=7,00, c=20,67Å; Z=2. *ds*: 10,33(10), 4,96(8), 3,59(7), 3,33(7).

Propriedades físicas. Clivagem segundo {001} perfeita. **D** $2\text{-}2\frac{1}{2}$. **d** 3,1-3,2. *Brilho* vítreo, nacarado em {001}. *Cor* amarelo limão a verde pálido. *Traço* amarelo. Sob luz ultravioleta exibe forte fluorescência verde-amarela. *Óptica*: (−); ω=1,577, ϵ=1,553. Pleocroísmo segundo E amarelo-pálido e segundo O amarelo-escuro.

Composição e estrutura. Pequenas quantidades de Ba e Mg podem substituir o Ca. O conteúdo de H_2O aparentemente varia de 10 a 12 H_2O. Ao ser aquecida levemente, a autunita passa reversivelmente para *meta-autunita* I (uma fase tetragonal com $6\frac{1}{2}\text{-}2\frac{1}{2}$ H_2O. Se continuar sendo aquecida continuamente até 80°C, passa ireversivelmente para *meta-autunita* II(uma fase ortorrômbica com 0-6 H_2O). Nenhuma dessas duas fases de meta-autunita ocorrem como minerais primários na natureza. A estrutura da autunita consiste em tetraedros de (PO_4) e poliedros de $(UO_2)O_4$, que se juntam em camadas corrugadas de composição $UO_2(PO_4)$ paralelas a {001}. Essas camadas são mantidas juntas por ligações fracas de hidrogênio a moléculas de H_2O.

Características diagnósticas. A autunita é caracterizada por ocorrer como placas tetragonais verde-amarelas e por sua forte fluorescência. É um mineral radioativo.

Ocorrência. A autunita é um mineral secundário encontrado principalmente na zona de oxidação e de intemperismo derivada da alteração de uraninita ou outros minerais de urânio. Ocorrências importantes estão situadas próximo a Autun, na França; Sabugal e Vizeu, em Portugal; Distrito de Johanngeorgenstadt e em Falkenstein, na Alemanha; Cornualha, na Inglaterra, e no Distrito de Katanga, no Congo. Nos Estados Unidos, a autunita é encontrada em vários pegmatitos, notavelmente em Ruggles Mine, Grafton Center, em New Hampshire; Black Hills, Dakota do Sul; e em Spruce Pine, Mitchell County, na Carolina do Norte. Os espécimens de melhor qualidade vieram de Daybreak Mine, próximo a Spokane, em Washington.

Uso. A autunita é um minério de urânio (ver uraninita, página 410-411).

Nome. O nome é derivado de Autun, na França.

Espécies semelhantes. *Torbernita*, $Cu(UO_2)_2(PO_4)_2\cdot$ 8-12H_2O, é isoestrutural com a autunita e tem propriedades similares, embora não existam evidências da existência de solução sólida. Tem cor verde, não é fluorescente e ocorre associada com a autunita.

Carnotita – $K_2(UO_2)_2(VO_4)_2\cdot 3H_2O$

Cristalografia. Monoclínico; $2/m$. Ocorre raramente como cristais microscópicos achatados segundo {001} ou alongados segundo o eixo cristalográfico b. Geralmente encontrada como um material pulverulento ou como agregados pouco coerentes; disseminada.

$P2_1a$; a=10,47, b=8,41, c=6,91Å; β=102°40′; Z=2. *ds*: 6,56(10), 4,25(3), 3,53(5), 3,25(3), 3,12(7).

Propriedades físicas. *Clivagem* {001} perfeita. A dureza é desconhecida, mas é baixa. **d** 4,7-5. *Brilho* – o mineral é fosco ou terroso. *Cor* amarelo-claro a amarelo esverdeado. *Óptica*: (−); α=1,75, β=1,93, γ=1,95; 2V ±40°, Y=b, X=c. $r < v$. Os índices de refração aumentam com a perda de água.

Composição e estrutura. O conteúdo em água varia com a umidade à temperatura ambiente; o $3H_2O$ da fórmula química é para minerais totalmente hidratados. Foram detectadas pequenas quantidades de Ca, Ba, Mg, Fe e Na. A estrutura da carnotita consiste em um padrão em camadas, que é o resultado de ligações fortes entre os grupos de (VO_4) e poliedros de $UO_2(O_5)$. Essas camadas, de composição $(UO_2)_2(VO_4)_2$, são mantidas juntas por ligações de hidroxila-hidrogênio com moléculas de água e também por átomos de K, Ca e Ba que estão entre as camadas.

Características diagnósticas. A carnotita é caracterizada por sua cor amarela, natureza pulverulenta, radioatividade e modos de ocorrência. Diferente de vários outros minerais secundários de urânio, a carnotita não é fluorescente.

Ocorrência. A carnotita é um mineral de origem secundária e sua formação geralmente é referida como decorrente da ação de águas superficiais sobre minerais pré-existentes de urânio e de vanádio. Esse mineral tem um forte poder de pigmentação. Quando presente em um arenito, com teores até menores do que 1%, ela deixa a rocha colorida de amarelo. Encontrada principalmente na região de platôs do sudoeste do Colorado e nos distritos próximos de Utah, onde ocorre disseminada em um arenito com estratificação cruzada. Concentrações de carnotita relativamente pura são encontradas em torno de troncos petrificados.

Uso. A carnotita é um minério de vanádio e nos Estados Unidos é o principal minério de urânio.

Nome. O nome é em homenagem a Marie-Adolphe Carnot (1839-1920), uma química e engenheira de minas Francesa.

Espécies semelhantes. *Tyuyamunita*, $Ca(UO_2)_2(VO_4)_2\cdot 5\text{-}8\frac{1}{2}$ H_2O, é um mineral de Ca análogo à carnotita, com propriedades físicas similares, exceto por ter uma cor levemente mais verde e uma fluorescência verde-amarela. Esse mineral é encontrado em todos os depósitos de carnotita. O nome é originado de Tyuya Muyum, localidade do sudeste do Turquestão, onde esse mineral é extraído e utilizado como um minério de urânio.

Referências e leituras adicionais

Anthony, J. W., R. A. Bideaux, K. W. Bladh, and M. C. Nichols. *Handbook of Mineralogy*, Vol. IV, *Arsenates, Phosphates, Vanadates*. Mineral Data Publications, Tucson, Arizona.

Aristarain, L. F., and C. S. Hurlbut Jr. 1972. Boron minerals and deposits. *Mineralogical Record* 3:165–72, 213–20.

Boron mineralogy, petrology and geochemistry, 1996. *Reviews in Mineralogy*, 33. Mineralogical Society of America, Washington, D.C.

Carbonates. 1983. *Reviews in Mineralogy* 11. Mineralogical Society of America, Washington, D.C.

Carr, D. C., ed. 1994. *Industrial minerals and rocks*. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Littleton, Colorado.

Chang, L. L.Y., R. A. Howie, and J. Zussman. 1996. *Rock-forming minerals* 5B. Nonsilicates. Longman Group Limited.

Gaines, R. B., H. C. W. Skinner, E. E. Foord, B. Mason, and A. Rosenzweig. 1997. *Dana's new mineralogy*. Wiley, New York.

Morgan, V., and R. C. Erd. 1969. Minerals of the Kramer borate district, California. *Mineral Information Service* (California Division of Mines and Geology) 22: 143–53, 165–72.

Palache, C., H. Berman, and C. Frondel. 1951. *The system of mineralogy*. 7th ed. Vol. 2. Wiley, New York.

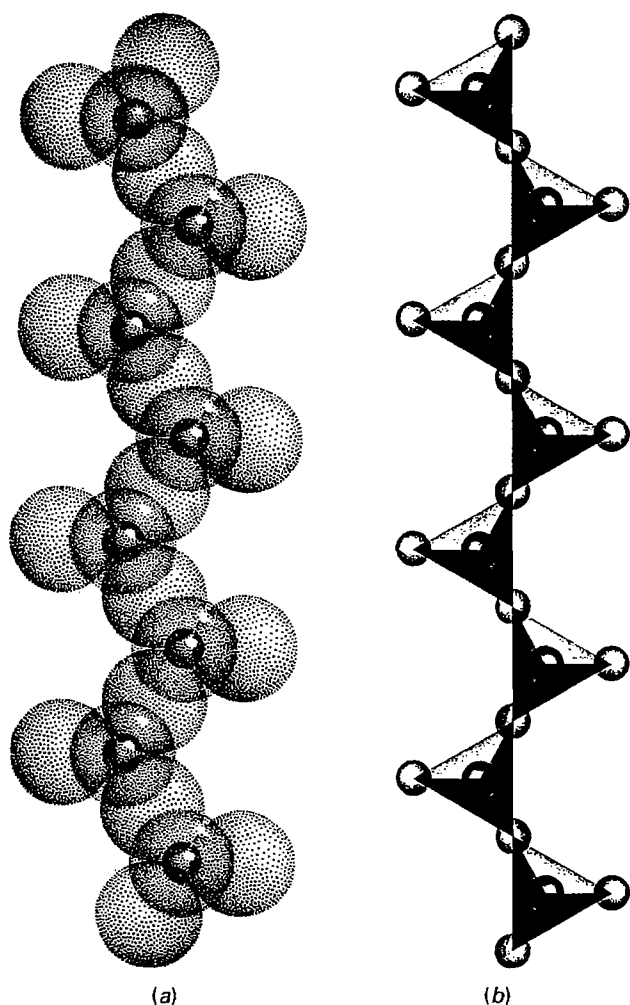
Phosphates—geochemical, geobiological, and materials importance. 2002. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 48. Mineralogical Society of America, Washington D.C.

Phosphate, potash, and sulfur—A special issue. 1979. *Economic Geology* 74: 191–496.

Strunz, H. and E. H. Nickel, 2001, *Strunz Mineralogical Tables*, 9th ed. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart.

U.S. Geological Survey, *Mineral Commodity Summaries*, 2005. Available at http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs.

CAPÍTULO

Química dos Cristais de Silicatos Formadores de Rocha 18

Cadeias de tetraedros de SiO_4 como ocorrem na estrutura dos piroxênios. (a) Representação das cadeias na forma de grandes esferas de oxigênio em empacotamento fechado e pequenas esferas de silício. Esta ilustração foi criada por um artista gráfico para a 17ª edição do Manual of Mineralogy *de C.S. Hurlbut Jr. publicado por John Wiley and Sons em 1959. (b) A mesma cadeia, agora em unidades de tetraedros, mostrando apenas os oxigênios. Esta é uma reedição feita em computador da imagem (a).*

A classe mineral dos silicatos tem grande importância porque aproximadamente 27% dos minerais conhecidos e 40% dos minerais mais comuns são silicatos. Com algumas poucas exceções, todos os minerais formadores das rochas ígneas são silicatos e compõem mais de 90% da crosta terrestre (ver Fig. 18.1). Além disso, a maioria das rochas metamórficas é composta principalmente por silicatos. Minerais formadores de rochas são os minerais que representam os principais componentes da rocha e são usados na classificação dos tipos de rocha (discutidos mais amplamente no Capítulo 21). Os silicatos formadores de rocha mais importantes incluem a olivina, a granada, os piroxênios, os anfibólios, as micas, os argilominerais, os feldspatos e o quartzo. Outros minerais formadores de rocha são a calcita e a dolomita, dominantes nas rochas sedimentares.

Quando as porcentagens de peso médias dos oito elementos mais comuns na crosta terrestre são recalculadas na base de porcentagem atômica (ver Fig. 5.2), de cada 100 átomos, 62,5 são O; 21,2 são Si; e 6,5 correspondem a Al, Fe, Mg, Ca, Na e K, cada um contribuindo com aproximadamente 2 a 3 átomos. Com a possível exceção do Ti, todos os outros elementos estão presentes em quantidades insignificantes na crosta terrestre (ver Fig. 5.2). Quando as porcentagens atômicas dos oito elementos mais abundantes são recalculadas em termos de porcentagem de volume (ver Fig. 5.2, última coluna), a

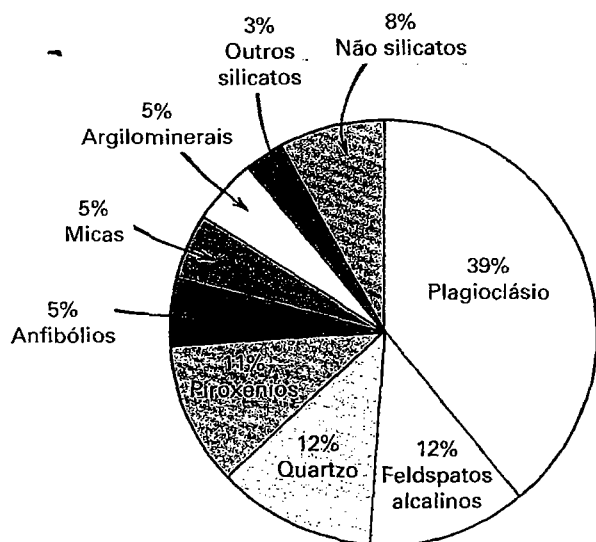



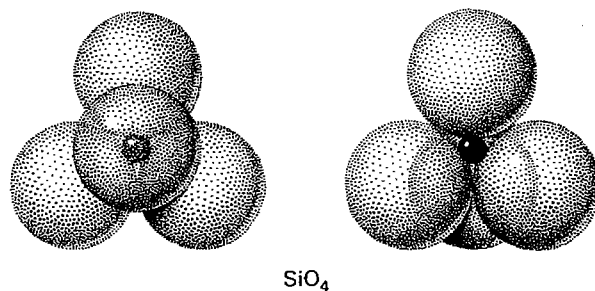
FIGURA 18.1 Porcentagem em volume estimada dos minerais comuns na crosta terrestre, incluindo a crosta continental e oceânica. 92% são silicatos. (De Ronov, A. B. and Yaroshevsky, A.A., 1969. Chemical composition of the Earth's crust. American Geophysical Union Monograph nº 13,50.)

FIGURA 18.2 Representação do empacotamento fechado de um tetraedro de SiO_4.

crosta da Terra pode ser considerada como um empacotamento de íons de O, com íons metálicos intersticiais, tais como o Si^{+4}, Al^{+3}, Fe^{+2}, Ca^{+2}, Na^{+}, K^{+} e assim por diante.

Os minerais dominantes da crosta são os silicatos, com óxidos e outros compostos de oxigênio, tais como os carbonatos, ocorrendo em quantidades subordinadas. Cada uma das diferentes assembleias minerais do tipo silicato que caracterizam as rochas ígneas, metamórficas e sedimentares, os veios de minério, os pegmatitos, as rochas alteradas e os solos, tem o potencial de fornecer informações sobre o ambiente no qual a rocha se formou.

Uma razão mais forte para se estudar os silicatos é que o solo, a partir dos quais nosso alimento é fundamentalmente extraído é constituído, em grade parte, por silicatos. Os tijolos, as pedras, o concreto e o vidro usados na construção de nossos prédios são silicatos ou materiais amplamente derivados dos silicatos. Com a exploração do sistema solar, nossos estudos sobre os silicatos ganharam importância, pois a Lua e os quatro planetas terrestres do nosso sistema solar têm a sua crosta rochosa constituída por silicatos e óxidos à semelhança da Terra.

A unidade fundamental de todos os silicatos consiste em quatro O^{-2} que ocupam os vértices de um tetraedro regular cercado e coordenado por um Si^{+4} no centro (Figs. 17.1d e 18.2). A forte ligação que une os íons oxigênio e silício é o cimento que mantém a crosta da Terra unida. Esta ligação pode ser estimada por meio do conceito de eletronegatividade de Pauling (ver Fig. 3.21) como 50% iônica e 50% covalente. Embora esta ligação seja resultado em parte da atração de íons de carga oposta, ela também envolve o compartilhamento de elétrons e a interpenetração de nuvens eletrônicas dos íons envolvidos. A ligação é fortemente localizada na vizinhança destes elétrons compartilhados.

Embora o compartilhamento de elétrons esteja presente na ligação Si-O, a energia de ligação total do Si^{+4} é distribuída igualmente entre os 4 oxigênios vizinhos mais próximos. Por conseguinte, a força de qualquer ligação simples Si-O é igual a metade da energia de ligação total disponível do íon oxigênio. Cada O^{-2} tem, portanto, a capacidade potencial de se ligar com outro íon silício e entrar em outro grupo tetraédrico, unindo, assim, os grupos tetraédricos através dos oxigênios compartilhados (tipo "**ponte**"). Estas ligações de tetraedros são frequentemente chamadas de **polimerização**, e a capacidade de polimerização é a origem da grande variedade de estruturas dos silicatos. Na natureza, entretanto, não é possível que dois tetraedros adjacentes possam ter três ou mesmo dois oxigênios compartilhados, pois este compartilhamento colocaria dois íons Si^{+4} altamente carregados em posições muito próximas e a repulsão entre eles desestabilizaria a estrutura.

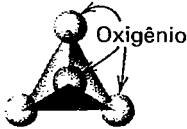
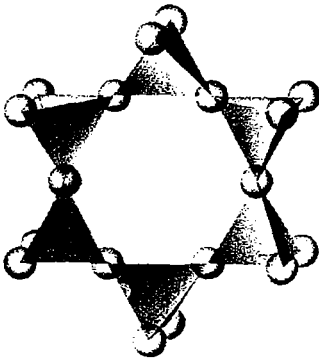
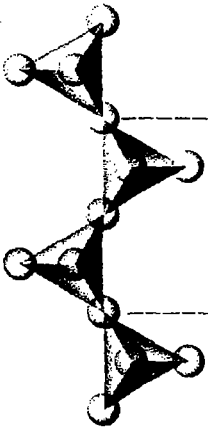
O compartilhamento dos oxigênios pode envolver um, dois, três ou todos os quatro íons oxigênio no tetraedro, originando a diversidade de configurações estruturais. A Fig. 18.3 ilustra as várias formas nas quais os tetraedros SiO_4 podem ser combinados. Silicatos com grupos tetraédricos SiO_4 independentes (nos quais os tetraedros não são ligados entre si) são chamados de *nesossilicatos* (da palavra grega *nesos* que significa *ilha*) ou *ortossilicatos* (da palavra grega *orthos* que significa *normal*). Silicatos nos quais dois grupos SiO_4 são ligados, dando origem a grupos Si_2O_7, são classificados como *sorossilicatos* (da palavra grega *soros*, que significa *pilha*) ou *dissilicatos* (em referência ao agrupamento tetraédrico duplo). Se mais de dois tetraedros são ligados, formam-se estruturas do tipo anéis, de composição geral Si_xO_{3x}. Anéis fechados de quatro lados têm composição Si_4O_{12}. Este grupo é conhecido como silicatos em anéis ou *ciclossilicatos* (da palavra grega *kyklos*, que significa *círculo*). Os tetraedros podem também se ligar para formar cadeias simples infinitas com composição Si_2O_6 (ou SiO_3). Cadeias duplas infinitas originam razões de Si:O = 4:11, resultando em Si_4O_{11} (ou Si_8O_{22}). Ambos os tipos de *silicatos em cadeia* também são chamados de *inossilicatos* (da palavra grega *inos*, que significa *linha*). Quando três oxigênios de um tetraedro são compartilhados entre tetraedros adjacentes, são formadas folhas planas

Classe	Arranjo dos tetraedros de SiO_4 (o íon central Si^{+4} não aparece)	Composição unitária	Exemplo mineral
Nesossilicatos	Oxigênio	$(SiO_4)^{-4}$	Olivina, $(Mg, Fe)_2 SiO_4$
Sorossilicatos		$(Si_2O_7)^{-6}$	Hemimorfita, $Zn_4Si_2O_7(OH) \cdot H_2O$
Ciclossilicatos		$(Si_6O_{18})^{-12}$	Berilo, $Be_3Al_2Si_6O_{18}$
Inossilicatos (cadeia simples)		$(Si_2O_6)^{-4}$	Piroxênio (p. ex., enstatita, $MgSiO_3$)

FIGURA 18.3 Classificação dos silicatos.

que se estendem infinitamente, com composição Si_2O_5. Estes silicatos em folhas também são chamados de *filossilicatos* (da palavra grega *phyllon*, que significa *folha*). Quando os quatro oxigênios de um tetraedro SiO_4 são compartilhados com outro tetraedro adjacente, isto resulta em um retículo tridimensional de composição unitária SiO_2. Estes silicatos são chamados de *tectossilicatos* (da palavra grega *tecton*, que significa *construtor*).

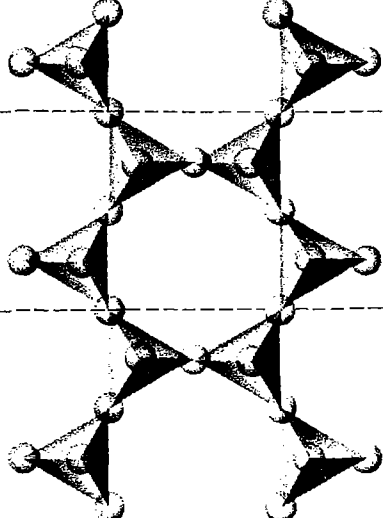
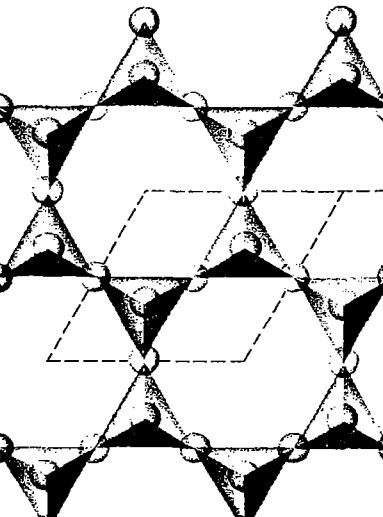
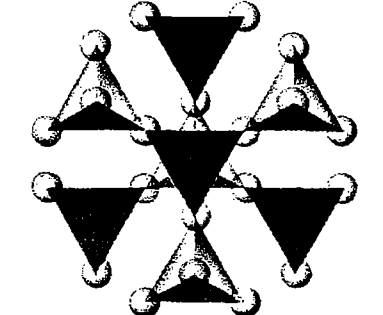



FIGURA 18.3 *(continuação)*

Na abordagem dos silicatos que será feita a seguir, será usada a classificação estrutural apresentada na ilustração da Fig. 18.3. Existem, entretanto, classificações alternativas, como as propostas por Lieban (1985) e Zoltai (1960).

Depois do O e do Si, o constituinte mais importante da crosta é o Al. O Al^{+3} tem raio de 0,39Å e a razão entre os raios Al:O = 0,286, correspondendo à coordenação 4 com o oxigênio. Esta razão entre os raios é suficientemente próxima ao limite superior do intervalo de coordenação 4, de modo que uma coordenação 6 também é possível. Esta capacidade de desempenhar este duplo papel nos silicatos é responsável pela importância do Al^{+3} na química cristalina dos silicatos.

Quando o Al se coordena com quatro oxigênios localizados nos vértices de um tetraedro regular, o agrupamento resultante ocupa aproximadamente o mesmo espaço que um tetraedro silício-oxigênio e pode se ligar com um tetraedro de sílica em agrupamentos polimerizados. Por outro lado, o Al^{+3} em coordenação 6, serve para ligar os agrupamentos tetraédricos através de ligações iônicas simples, mais fracas que aquelas que unem os íons nos tetraedros. Assim, é possível encontrar Al tanto em sítios tetraédricos, substituindo o Si, quanto em sítios octaédricos de coordenação 6 envolvido em soluções sólidas com elementos como Mg^{+2} e Fe^{+2} nas estruturas dos silicatos.

Mg^{+2}, Fe^{+2}, Fe^{+3}, Mn^{+2}, Al^{+3} e Ti^{+4} tendem a ocorrer na estrutura dos silicatos em coordenação 6 com o oxigênio (ver Tabela 18.1). Embora íons bivalentes, trivalentes e tetravalentes estejam incluídos nesta lista, todos têm aproximadamente os mesmos requisitos de espaço e as mesmas relações de razões de seus raios com o oxigênio e tendem a ocupar o mesmo tipo de sítio atômico. Relações de soluções sólidas entre íons de cargas diferentes são possíveis pelo mecanismo de substituição acoplada (ver página 124).

Os cátions Ca^{+2} e Na^{+}, maiores e mais fracamente carregados e com raio iônico 1,12Å e 1,16Å respectivamente, geralmente ocupam sítios de coordenação 8 com o oxigênio. Embora os tamanhos destes dois íons sejam muito semelhantes, as suas cargas são diferentes. Esta diferença de carga é compensada por uma substituição acoplada. Por exemplo, nos plagioclásios, (Na^{+} + Si^{+4}) são substituídos por (Ca^{+2} + Al^{+3}) para manter a neutralidade elétrica.

Os maiores íons que são comuns nas estruturas dos silicatos são K^{+}, Rb^{+}, Ba^{+2} e os mais raros são os elementos alcalinos e alcalinos terrosos. Estes íons geralmente não substituem o Na^{+} ou o Ca^{+2} e são encontrados em sítios de número de coordenação mais elevada, de tipo excepcional. Portanto, a solução sólida entre estes íons e outros íons comuns é limitada.

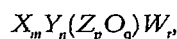
TABELA 18.1 Coordenações dos elementos mais comuns nos silicatos, organizados em ordem decrescente de tamanho do íon*

	Íon	Número de coordenação com o oxigênio		Raio iônico Å
X	K^{+}	8–12		1,51[8]–1,64[12]
X	Na^{+}	8–6	cúbica a octaédrica	1,18[8]–1,02[6]
	Ca^{+2}	8–6		1,12[8]–1,00[6]
Y	Mn^{+2}	6	octaédrica	0,83[6]
	Fe^{+2}	6		0,78[6]
	Mg^{+2}	6		0,72[6]
	Fe^{+3}	6		0,65[6]
	Ti^{+4}	6		0,61[6]
	Al^{+3}	6		0,54[6]
Z	Al^{3}	4	tetraédrica	0,39[6]
	Si^{+4}	4		0,26[6]

*Ver na Tabela 3.8 a lista dos raios iônicos.

A substituição iônica entre elementos que pertencem ao mesmo grupo na Tabela 18.1 geralmente é comum e extensiva.

A fórmula geral para todos os silicatos é:

$$X_m Y_n (Z_p O_q) W_r$$

onde *X* representa os cátions maiores, mais fracamente carregados em coordenação 8 ou maior com o oxigênio; *Y* representa os íons de tamanho médio, de valência 2 a 4 em coordenação 6; *Z* representa íons pequenos, altamente carregados em coordenação tetraédrica; O é oxigênio e *W* representa grupos aniônicos adicionais, tais como $(OH)^{-}$ ou ânions como Cl^{-} ou F^{-}. A razão *p:q* depende do grau de polimerização da rede silicática e as outras variáveis subscritas *m*, *n* e *r* dependem da neutralidade elétrica. Qualquer silicato comum pode ser expresso pela substituição nesta fórmula geral.

A discussão subsequente dos silicatos individuais é baseada nas subclasses que refletem a sua estrutura interna (neso-, soro-, ciclossilicatos, etc.) e a sua composição química. Esse esquema é a base das *Strunz Mineralogical Tables* (2001).

Nesossilicatos

Nos nesossilicatos, os tetraedros SiO_4 são isolados (Fig. 18.3). Eles são ligados uns aos outros por ligações iônicas com os cátions intersticiais. As suas estruturas dependem primariamente do tamanho e da carga dos cátions intersticiais. O empacotamento atômico da estrutura dos nesossilicatos é geralmente denso, fazendo com que os minerais deste grupo tenham alta dureza e densidade relativa. Como os tetraedros de SiO_4 são independentes, as forças de ligação são aproximadamente iguais em todas as direções. Como consequência, o hábito cristalino dos nesossilicatos é geralmente equidimensional e não há direções pronunciadas de clivagem. Embora o Al^{+3} comumente substitua o Si nos silicatos, a quantidade de substituição de Al no tetraedro SiO_4 nos nesossilicatos geralmente é baixa.

Forsterita, Mg_2SiO_4, e *faialita*, Fe_2SiO_4, membros-finais da série da olivina, $(Mg,Fe)_2SiO_4$, são membros comuns do grupo dos nesossilicatos que ocorrem em rochas ígneas de alta temperatura. A estrutura da olivina, apresentada na Fig. 18.4, consiste em camadas paralelas a {100}. Estas camadas são constituídas por octaedros com ligações cruzadas com os tetraedros SiO_4 independentes. Os sítios de coordenação octaédrica são chamados de *M1* e *M2*, em que o *M1* é distorcido e o *M2* é um pouco maior e mais regular. Na série $(Mg,Fe)_2SiO_4$ das olivinas, o Mg e o Fe^{+2} ocupam os sítios *M1* e *M2* sem haver preferências entre eles. Nas olivinas cál-

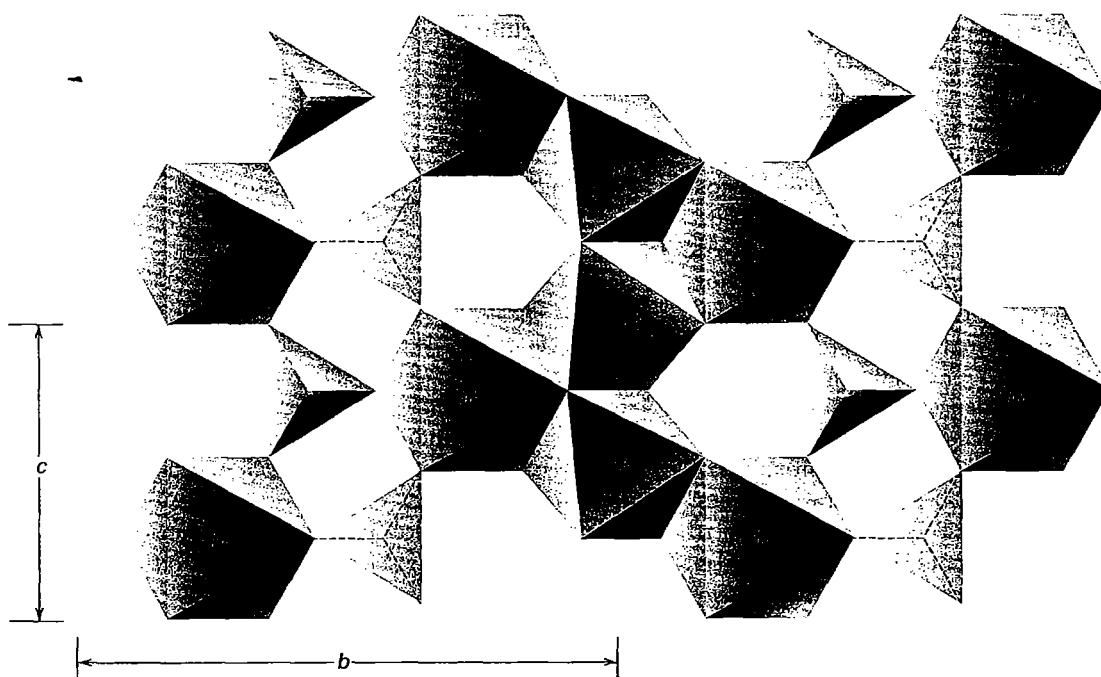



FIGURA 18.4 Parte da estrutura da olivina, projetada segundo (100). *M1* e *M2* são sítios octaédricos. O sítio *M1* é o mais distorcido e o sítio *M2* é mais regular. O extensivo compartilhamento das arestas entre os poliedros causa estas distorções, pois as arestas compartilhadas são encurtadas em função da repulsão dos cátions; ver também a página 102 (Redesenhado a partir de Papike, J.J., e Cameron, M. 1976. Crystal chemistry of silicate minerals of geophysical interest. *Reviews of Geophysics and Space Physics* 14 : 37-80.)

cicas, entretanto, (p. ex., *monticellita*, $CaMgSiO_4$), o Ca ocupa o sítio *M2* e o Mg, o *M1*.

As *granadas* constituem outro grupo comum de nesossilicatos, especialmente em rochas metamórficas. A sua fórmula estrutural é representada por $A_3B_2\ (SiO_4)_3$, onde A e B se referem respectivamente a sítios catiônicos de coordenação 8 e 6. Os sítios A são ocupados por grandes cátions divalentes, enquanto os sítios B alojam cátions trivalentes menores. Como consequência destas considerações de tamanho, existe uma divisão bem definida neste grupo em granadas com Ca e granadas com íons bivalentes intercambiáveis, tais como Mg^{+2}, Fe^{+2}, Mn^{+2} no sítio A. Da mesma forma, por causa das limitadas substituições possíveis no sítio B, existe uma separação entre as granadas com Al^{+3}, Fe^{+3} e Cr^{+3}. Estas duas tendências dão origem a duas séries de granadas: *piralspitas* (Ca ausente em A; B=Al) e *ugranditas* (A=Ca).

Piralspitas		Ugranditas	
Piropo	$Mg_3Al_2Si_3O_{12}$	Uvarovita	$Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$
Almandina	$Fe_3Al_2Si_3O_{12}$	Grossulária	$Ca_3Al_2Si_3O_{12}$
Spessartita	$Mn_3Al_2Si_3O_{12}$	Andradita	$Ca_3Fe^{+3}{}_2Si_3O_{12}$

Esta classificação é uma excelente ajuda para memorizar os nomes e as fórmulas. Outro agrupamento baseado nos íons que ocupam o sítio B leva à formação de três grupos diferentes:

Granadas aluminosas	Granadas férricas	Granadas cromíferas
Piropo	Andradita	Uvarovita
Almandina		
Spessartita		
Grossulária		

As hidroxilas, como grupos tetraédricos $(OH)_4$, podem substituir de forma limitada os tetraedros SiO_4 nas hidrogranadas, tais como *hidrogrossulária*, $Ca_3Al_2Si_2O_8(SiO_4)_{1-m}(OH)_{4m}$, com m variando de 0 a 1. Ti^{+4} pode entrar no sítio B concomitantemente com a substituição de Ca por Na no sítio A, produzindo a granada preta *melanita*.

A estrutura das granadas, ilustrada na Fig. 18.5, consiste em tetraedros SiO_4 alternados com octaedros BO_6 que compartilham os vértices para formar uma rede tridimensional contínua. Os sítios A são cercados por oito oxigênios em poliedros de coordenação irregulares.

Os aluminossilicatos do grupo dos nesossilicatos, *cianita*, *sillimanita* e *andaluzita*, são geralmente encontrados em rochas metamórficas de médio a alto grau de composição aluminosa. Estes três minerais são polimorfos de Al_2SiO_5, que podem ser definidos estruturalmente como $Al^{[4-6]}Al^{[6]}SiO_5$ (os dígitos entre colchetes indicam o número coordenação). Cadeias de octaedros ligados pelas arestas, paralelas ao eixo c, são características das três estruturas.

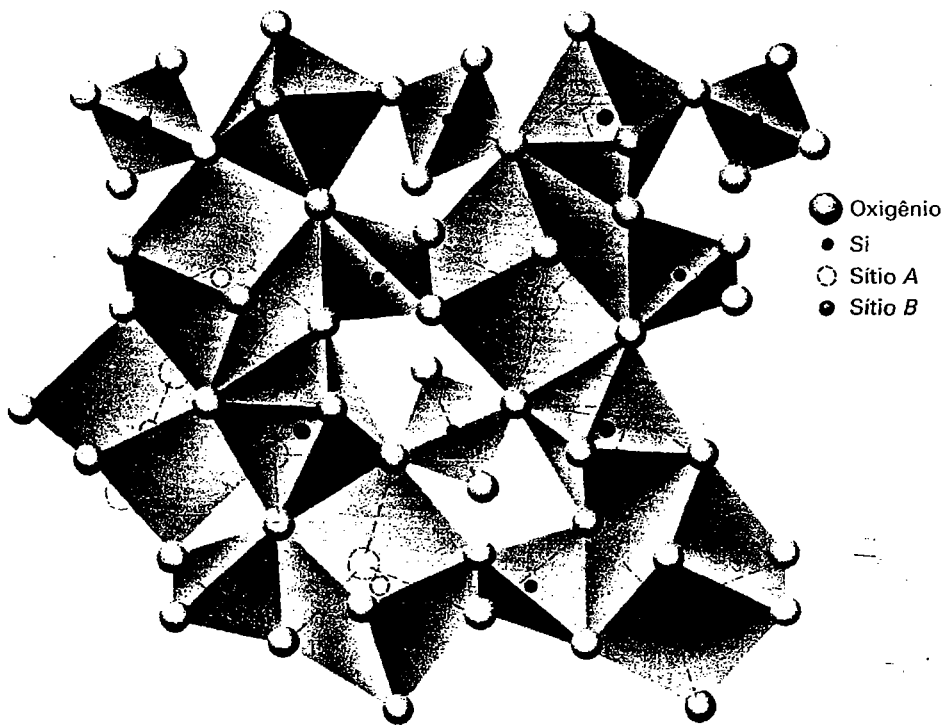



FIGURA 18.5 Parte da estrutura da granada, projetada segundo (001). Tetraedros, octaedros e poliedros de coordenação 8 (dodecaedros triangulares, desenhados como cubos distorcidos). (A partir de Novak, G.A., and Gibbs, G.V., 1971. The crystal chemistry of the silicate garnets, *American Mineralogist* 56:791-825.)

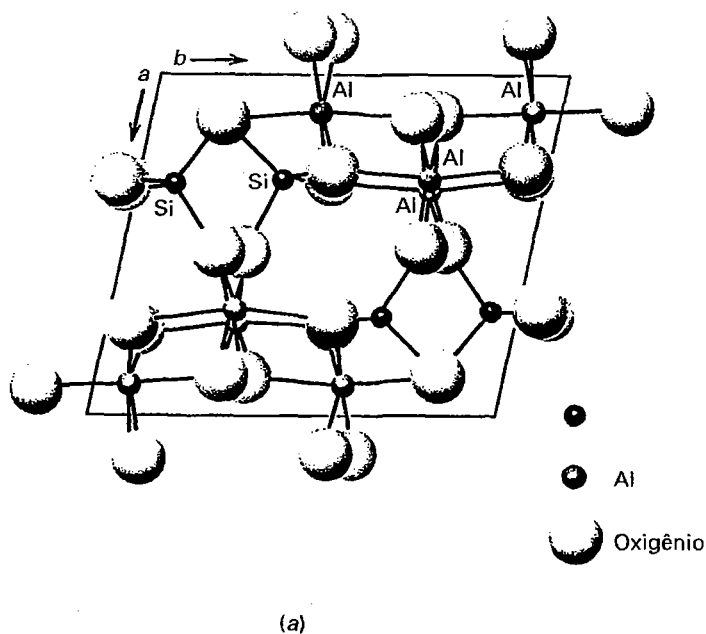
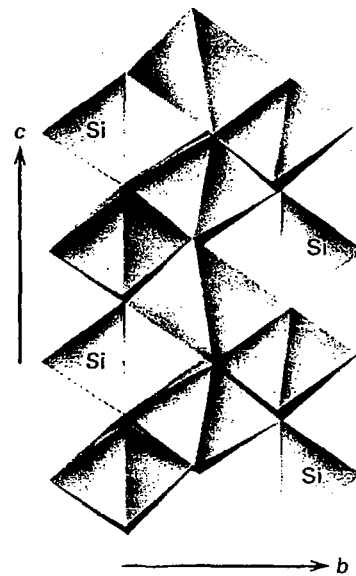



FIGURA 18.6 A estrutura da cianita. (a) Projetada segundo (001) e (b) mostrando cadeias de octaedros de Al em zigue-zague que compartilham arestas paralelas ao eixo *c*. (Redesenhado a partir de Burnham, C.W.1963. Refinement of the crystal structure of *Kyanite. Zeutsschrift für Kristallographie* 118: 337-360; e Winter, J.K. and Ghose, S. 1979. Thermal expansion and high temperature crystal chemistry of the Al_2SiO_5 polymorphs. *American Mineralogist* 64: 573-86; ver também *Orthosilicates, Reviews in Mineralogy.* 1980. Mineralogical Society of America. Washington, D.C.)

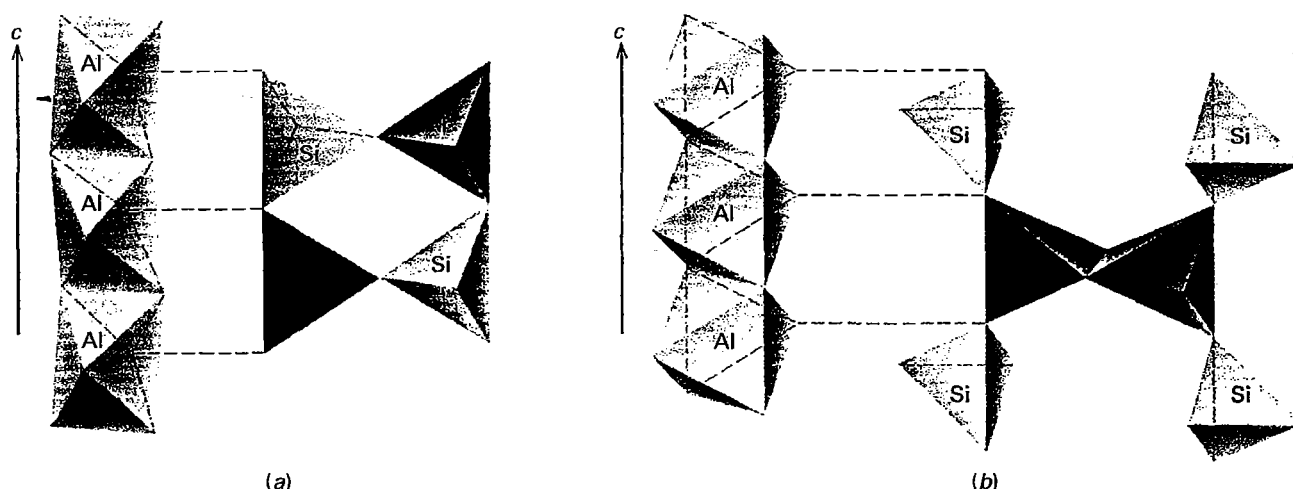



FIGURA 18.7 (a) Projeção da estrutura da sillimanita mostrando as cadeias octaédricas de Al paralelas ao eixo *c*. (Redesenhado a partir de Burnham, C.W.1963. Refinement of the crystal structure of sillimanite. *Zeutsschrift für Kristallographie*:127-148.) (b) Projeção da estrutura da andaluzita mostrando as cadeias octaédricas paralelas ao eixo *c* e a presença de poliedros de AlO_5 entre os tetraedros de SiO_4. (Redesenhado a partir de Burnham, C.W. and Buerger, M.J. 1961. Refinement of the crystal structure of andalusite. *Zeutsschrift für Kristallographie*: 269-290.)

Na *cianita*, $Al^{[6]}Al^{[6]}SiO_5$, o polimorfo triclínico com grupo espacial $P\bar{1}$, todo o Al tem coordenação octaédrica. Ele ocorre como cadeias de octaedros paralelos a *c* e como octaedros de Al isolados (ver Fig. 18.6). Na *sillimanita*, $Al^{[5]}Al^{[6]}SiO_5$, polimorfo ortorrômbico, com grupo espacial *Pbnm*, o Al de coordenação octaédrica é encontrado em cadeias de octaedros (ver Fig. 18.7a) e as cadeias tetraédricas adjacentes consistem em grupos tetraédricos AlO_4 e SiO_4 que se alternam. Na *andaluzita*, outro polimorfo ortorrômbico com grupo espacial *Pbnm*, metade do Al é encontrado nas cadeias octaédricas e a outra metade ocorre em poliedros de coordenação 5 (ver Fig. 18.7b), que são ligados pelos tetredros SiO_4. Os campos de estabilidade destes três polimorfos são apresentados na Fig. 19.13.

Sorossilicatos

Os sorossilicatos são caracterizados por grupos tetraédricos duplos formados por dois tetraedros de SiO_4 que compartilham o mesmo oxigênio apical (Fig. 18.8). A razão entre silício e oxigênio resultante é 2:7. São conhecidos mais de 70 minerais neste grupo, raros na maioria. A tabela a seguir lista seis espécies, das quais os membros do *grupo do epídoto* e a *vesuvianita* são as mais importantes.

Hemimorfita	$Zn_4(Si_2O_7)(OH)_2 \cdot H_2O$
Lawsonita	$CaAl_2(Si_2O_7)(OH)_2 \cdot H_2O$
Grupo do epídoto	
Clinozoisita	$Ca_2Al_3O(SiO_4)(Si_2O_7)(OH)$
Epídoto	$Ca_2(Fe^{+3},Al)Al_2O(SiO_4)(Si_2O_7)(OH)$
Allanita	$X_2Y_3O(SiO_4)(Si_2O_7)(OH)$
Vesuvianita	$Ca_{19}(Al,Fe,Mg)_{13}(Si_2O_7)_4(SiO_4)_{10}(O,OH,F)_{10}$

A estrutura do epídoto (Fig. 18.9) é constituída por tetraedros independentes de SiO_4 e grupos Si_2O_7. Cadeias de octaedros de AlO_6 e $AlO_4(OH)_2$ que compartilham as arestas se formam paralelas ao eixo *b*. (Cadeias octaédricas similares estão presentes também nos três polimorfos de Al_2SiO_5.) Uma posição octaédrica adicional ocorre fora das cadeias. Este sítio é ocupado pelo Al na clinozoisita e pelo Fe^{+3} e Al no epídoto. As cadeias são unidas pelos tetraedros independentes de SiO_4 e pelos grupos Si_2O_7. O Ca possui uma coordenação 8 irregular com o oxigênio. O sítio no qual o Ca^{+2} está alojado pode ser parcialmente preenchido pelo Na^+. O sítio octaédrico fora das cadeias contém, além do Al, Fe^{+3}, Mn^{+3} e, mais raramente, Mn^{+2}.

Todos os membros do grupo do epídoto são isoestruturais e formam cristais monoclínicos caracteristicamente alongados segundo *b*. A *zoisita* é ortorrômbica e a sua estrutura pode ser derivada da estrutura de seu polimorfo mo-

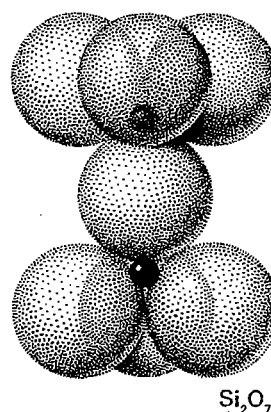



FIGURA 18.8 Representação do empacotamento fechado de um grupo Si_2O_7.

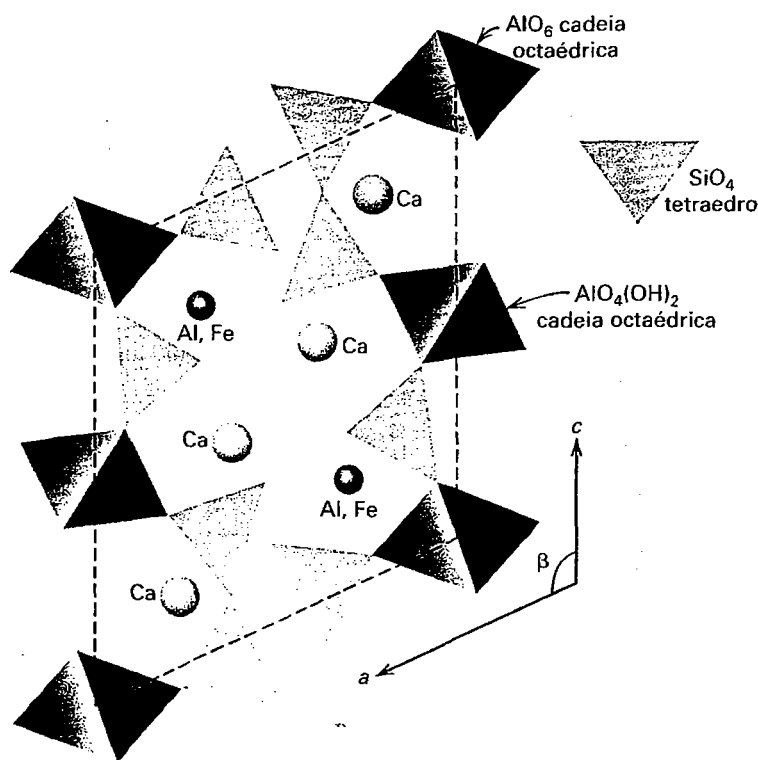



FIGURA 18.9 Representação esquemática da estrutura do epídoto, projetado segundo (010). As linhas tracejadas marcam a cela unitária.

noclínico, a *clinozoisita*, por uma duplicação da cela unitária segundo o eixo a, formando uma espécie de macla onde *a* da zoisita = 2*a* sen β da clinozoisita (ou do epídoto) (ver Fig. 18.10). A estrutura da clinozoisita é a mesma do epídoto, com todas as posições octaédricas ocupadas pelo Al. A *allanita* é derivada da estrutura do epídoto pela substituição de parte do Ca^{+2} por elementos do grupo das terras-raras e onde o ajuste do balanço das cargas eletrostáticas é feito pela substituição de Fe^{+3} por Fe^{+2}. Como consequência da similaridade das estruturas dos minerais do grupo de epídoto, as várias substituições iônicas originam as principais variedades. Estas são:

	Íons no sítio do Ca	Íons no sítio do Al fora das cadeias
Clinozoisita	Ca^{+2}	Al^{+3}
Epídoto	Ca^{+2}	Fe^{+3}, Al^{+3}
Piedmontita	Ca^{+2}	Mn^{+3}, Fe^{+3}, Al^{+3}
Allanita	Ca^{+2}, Ce^{+3}, La^{+3}, Na^{+}	Fe^{+3}, Fe^{+2}, Mg^{+2}, Al^{+3}

FIGURA 18.10 Relação entre as celas unitárias do epídoto monoclínico e da zoisita ortorrômbica, projetada seguindo (010). A cela unitária monoclínica representada pela linha inteira pode ser relacionada à sua equivalente em linha pontilhada por um plano de reflexão (macla). A cela unitária ortorrômbica é representada pela zona sombreada.

Ciclossilicatos

Os ciclossilicatos contêm anéis de tetraedros de SiO_4 unidos, com uma razão Si:O = 1:3. Podem existir três possíveis configurações cíclicas fechadas deste tipo, como é mostrado na Fig. 18.11. A mais simples é o anel Si_3O_9, representado entre os minerais somente pelo raro titanossilicato *benitoíta*, $BaTiSi_3O_9$. Anéis Si_4O_{12} ocorrem somente em alguns silicatos muito raros. Um exemplo é a *papagoíta*, $Ca_2Cu_2Al_2Si_4O_{12}(OH)_6$. Anéis Si_6O_{18} formam a estrutura básica de minerais comuns e importantes como o *berilo*, $Be_3Al_2Si_6O_{18}$, e a *turmalina*. Na estrutura do berilo, os anéis Si_6O_{18} dispõem-se em camadas paralelas a {0001}. Veja as Figs. 18.12a e b, bem como as várias ilustrações interativas da estrutura do berilo no módulo III do CD-ROM no item "3-dimensional Order: Space Group Elements in Structure". Folhas contendo íons de Be e de Al posicionam-se entre as camadas formadas pelos anéis. O Be em coordenação 4 e o Al em coordenação 6 mantêm as camadas unidas horizontal e verticalmente. Os anéis de silício e oxigênio são

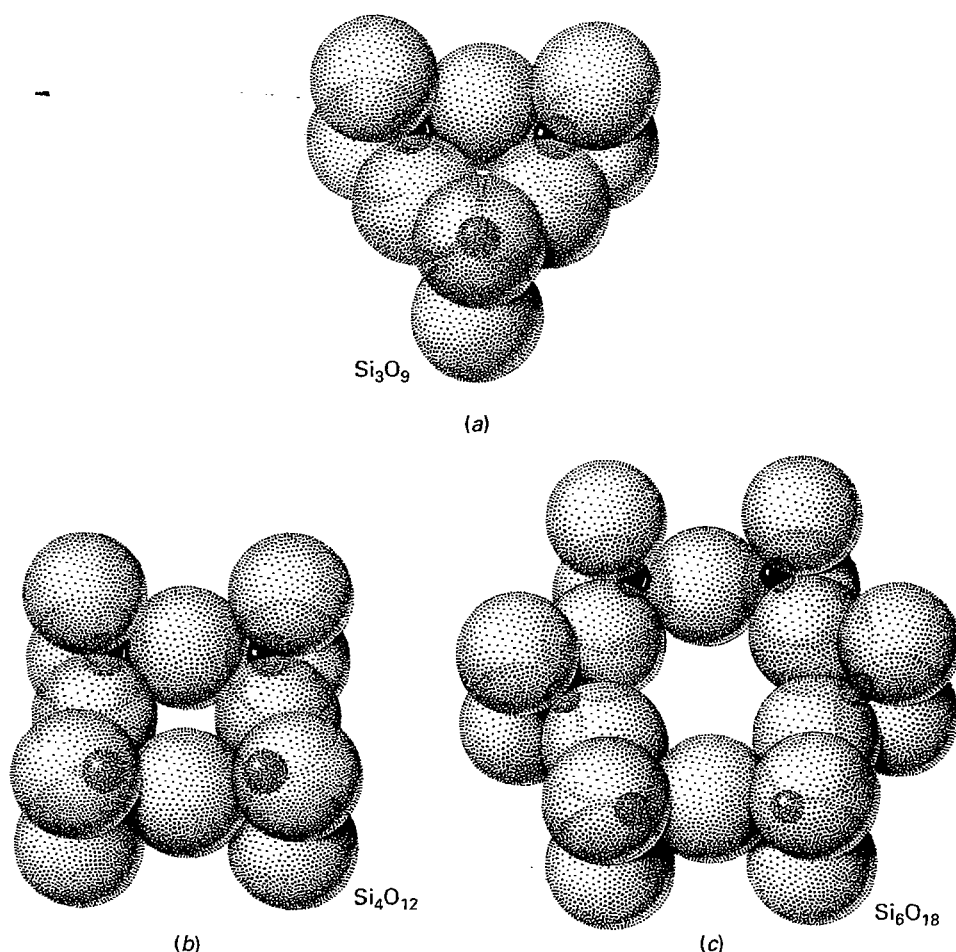



FIGURA 18.11 Representação do empacotamento fechado da estrutura anelar dos ciclossilicatos.

organizados de modo a formar uma estrutura não polar, isto é, um plano de reflexão passa através dos tetraedros no plano do anel (Fig. 18.12b). Os anéis são posicionados um acima do outro nas camadas basais de forma a que as cavidades centrais se correspondam originando proeminentes canais paralelos ao eixo *c*. Nestes canais, pode ser alojada uma grande variedade de íons, átomos neutros e moléculas, tais como $(OH)^-$, H_2O, F^-, He, e íons como Rb^+, Cs^+, Na^+ e K^+. Quando as camadas são ocupadas por álcalis monovalentes como o Na^+, a carga geral da estrutura é neutralizada pela substituição de 2 álcalis $^{+1} \rightleftarrows Be^{+2}$, ou por 3 álcalis^{+1} + $1Al^{+3} \rightleftarrows 3\ Be^{+2}$. Outras substituições acopladas que ocorrem no berilo são: $Al^{+3} \rightleftarrows Be^{+2}+R^+$, $Si^{+4} \rightleftarrows Be^{+2}+2R^+$, $Be^{+2} \rightleftarrows Li^+ + R^+$ e $Si^{+4} \rightleftarrows Al^{+3}+R^+$, onde R representa Na^+, K^+, Rb^+ ou Cs^+. Embora o berilo seja considerado aqui como membro dos ciclossilicatos com base nos anéis de Si_6O_{18}, a presença de tetraedros BeO_4 (ver Fig. 18.12b) como uma parte igualmente essencial da sua estrutura mostra que a estrutura geral constitui uma rede tridimensional. Por esta razão, o berilo pode ser também classificado como membro dos tectossilicatos. Para discussão complementar sobre a estrutura e grupo espacial do berilo ver Fig. A4.2 no Apêndice 4 e no texto relacionado.

A *cordierita*, $(Mg,Fe)_2Al_4Si_5O_{18}\cdot nH_2O$, possui um polomorfo de alta temperatura, a *indialita*, que é isoestrutural ao berilo, na qual o Al é distribuído aleatoriamente entre os anéis de $(Si,Al)_6O_{18}$. A forma comum de baixa temperatura, *cordierita*, é ortorrômbica (pseudo-hexagonal), na qual dois dos tetraedros do anel hexagonal são ocupados por Al, produzindo uma estrutura ordenada (ver Fig. 18.13). O Al ocupa os sítios do Be e o Mg e Fe^{+2} ocupam os sítios octaédricos do Al na estrutura do berilo. Moléculas de H_2O podem residir nos canais da estrutura. Gibbs (1966) mostra que a cordierita pode ser classificada como tectossilicato em vez de ciclossilicato, já que os tetraedros de Al e Si alternam-se perfeitamente em todas as direções da estrutura, exceto dois tetraedros de SiO_4 que compartilham um oxigênio comum nos anéis hexagonais.

A *turmalina* é um borossilicato romboédrico não centrado ($R3m$) com fórmula química geral $XY_3Z_6(T_6O_{18})(BO_3)_3V_3W$. (As letras indicam diferentes sítios estruturais, cada um deles podendo ser ocupado pelos diversos elemen-

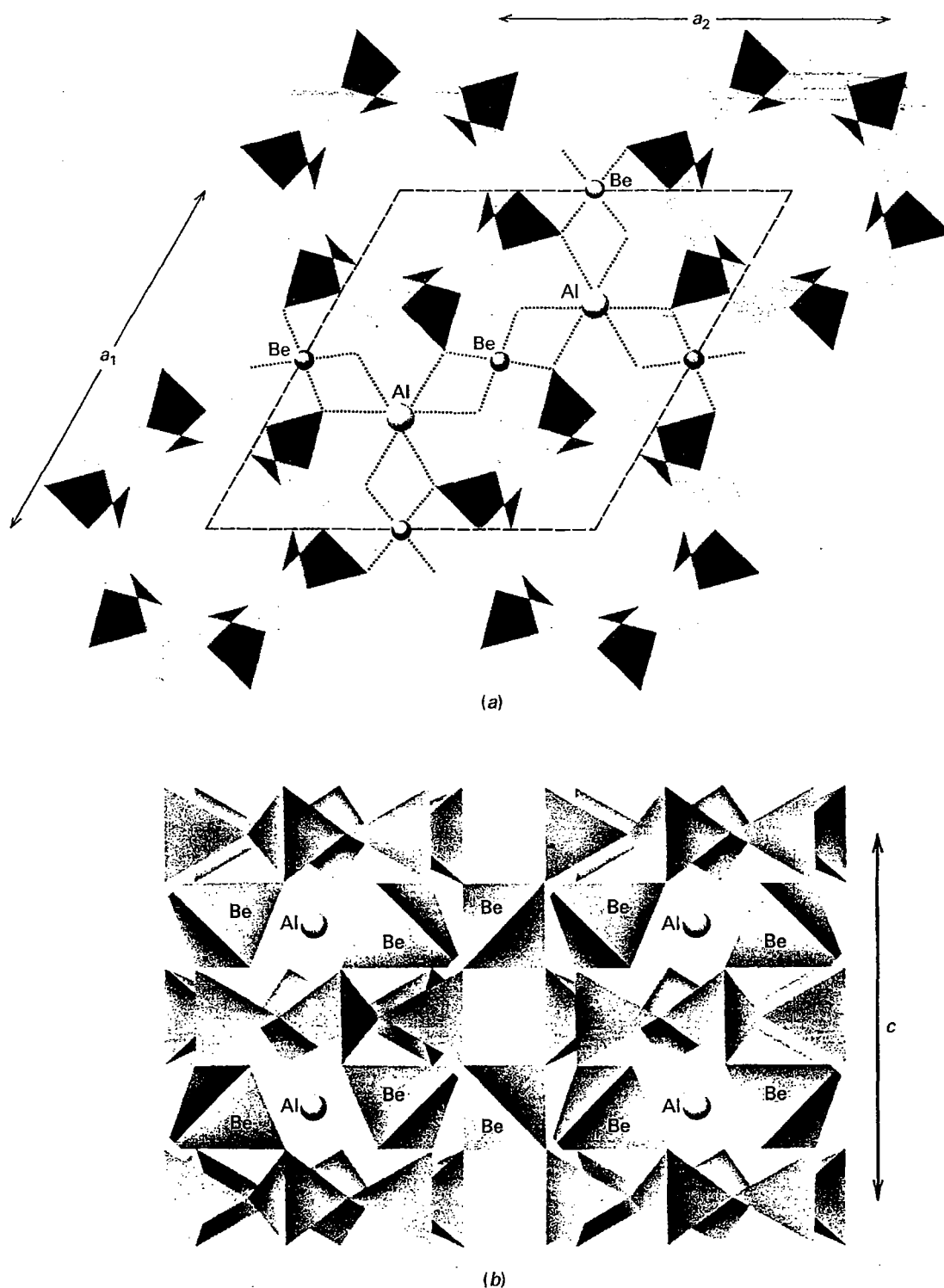



FIGURA18.12 Estrutura do berilo. (a) Projetada segundo (0001). As linhas tracejadas marcam a cela unitária. (b) Visão da estrutura do berilo com eixo *c* vertical.

tos químicos que são listados na tabela a seguir. Estes sítios estruturais são apresentados na Fig. 18.4b.) A estrutura da turmalina é caracterizada por anéis de seis membros constituídos por tetraedros (sítios *T*: Si_6O_{18}) cujos oxigênios apicais apontam todos para o lado negativo do eixo cristalográfico *c* (Figs. 18.14a e b). Isto produz uma estrutura polar (não

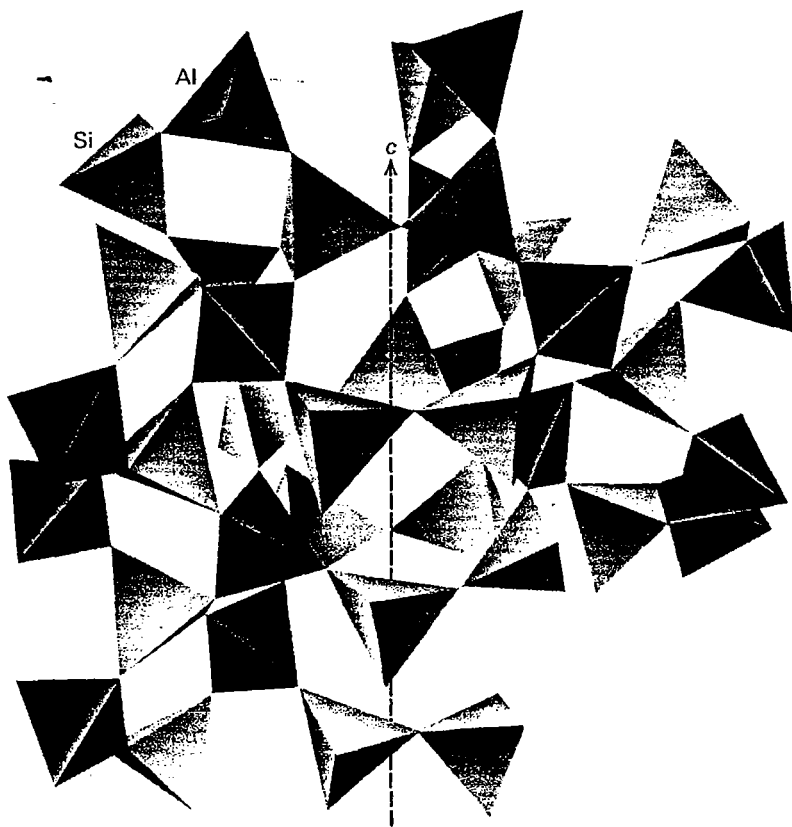



FIGURA 18.13 Desenho idealizado da estrutura ($Al_4Si_5O_{18}$) na α cordierita. A coordenação octaédrica do Mg e do Fe^{+2} não é apresentada na figura. (Extraído de Gibbs, G.V. 1966. The polymorphism of cordierite I: The crystal structure of low cordierite. *American Mineralogist* 51:1068-1087.)

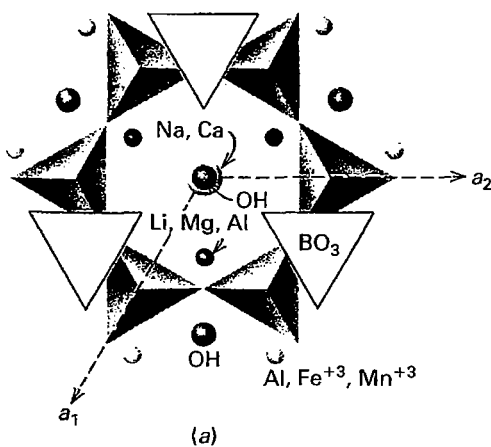
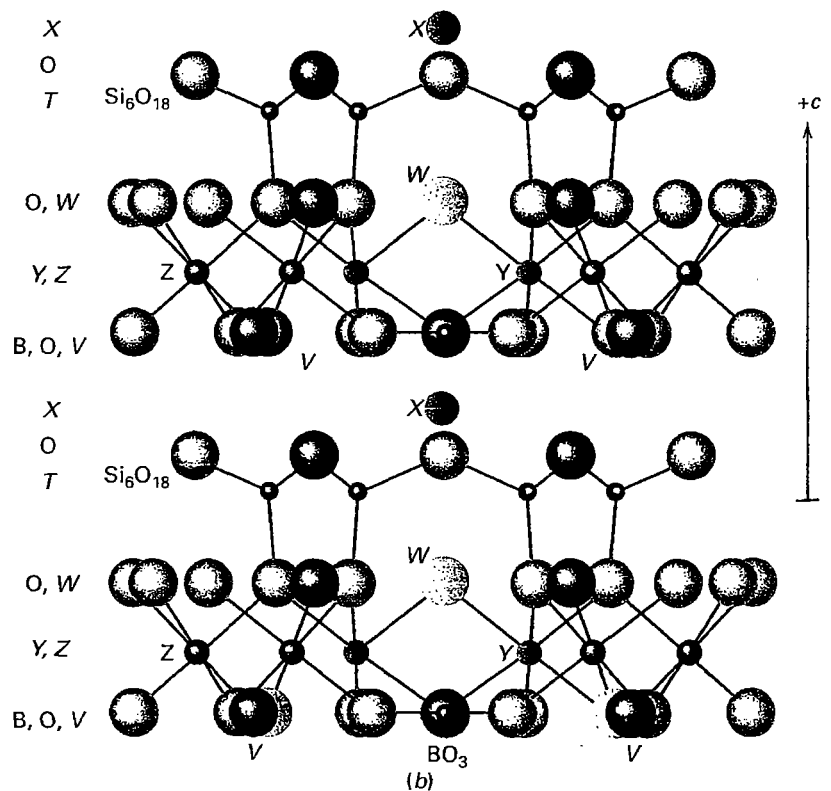



FIGURA 18.14 (a) Parte da estrutura da turmalina projetada segundo (0001). (b) Estrutura da turmalina vista com eixo *c* vertical. Os oxigênios apicais dos anéis de 6 membros (Si_6O_{18}) apontam na direção de *c*. Os sítios estruturais estão indicados (ver o texto para detalhes). Os octaedros *Y* (esferas em cinza) e os octaedros *Z* (esferas em preto) têm tamanhos levemente diferentes e formam uma camada que faz a ligação entre as unidades estruturais. *B* (esferas pequenas em preto) está em coordenação triangular (BO_3). (Extraído de Henry e Dutrow, 1996.)

centrada), uma vez que a força geral das ligações em um dos lados dos anéis é diferente da força das ligações que se estendem na outra direção. As propriedades polares distintivas na turmalina manifestam-se no hábito dos seus cristais e na sua natureza piezoelétrica e piroelétrica. Os sítios *T* são ocupados primordialmente por Si^{+4}, em menores quantidades podem ocorrer Al^{+3} e B^{+3}. Alternando-se sobre os tetraedros estão os grupos triangulares BO_3 que posicionam-se paralelamente ao plano (0001) (Fig. 18.14a). Os anéis planos de tetraedros são ligados por dois tipos de octaedros, *Z* e *Y*, que compartilham arestas formando fragmentos do tipo brucita. O octaedro *Z* é relativamente pequeno, um pouco distorcido e é ocupado predominantemente por cátions trivalentes (Al^{+3}, Fe^{+3}), mas pode conter também Mg^{+2}. Os cátions dos sítios *Z* fazem as ligações entre os fragmentos estruturais ao longo do eixo ternário em parafuso. O sítio *Y* é um sítio octaédrico regular ocupado primordialmente por (Fe^{+2}, Mg^{+2}, Li^{+}, Al^{+3} e Mn^{+2}). O sítio *X* tem coordenação 9, localiza-se ao longo do eixo de simetria ternário e é geralmente ocupado por Na^{+} e Ca^{+2}, podendo muitas vezes ser vacante, (Fig. 18.14b). Existem 31 ânions na fórmula estrutural. O sítio *V* contém OH^{-} e O^{-2}. O sítio *W* se localiza ao longo do eixo ternário central do anel pseudo-hexagonal de tetraedros e pode conter OH^{-}, O^{-2} ou F^{-}.

A variabilidade química na turmalina é muito grande. Ocorrem substituições simples ou acopladas, sendo as mais comuns: $Fe^{+2} \rightleftarrows Mg^{+2}$; $Na^{+} + Al^{+3} \rightleftarrows Ca^{+2} + Mg^{+2}$; $Li^{+} + Al^{+3} \rightleftarrows 2Fe^{+2}$. Esta variabilidade química origina um grande número de espécies de turmalinas. Os membros finais são determinados pela ocupação, geralmente em mais de um sítio. Quando a ocupação de um sítio por um elemento específico atinge 50%, o nome do mineral muda para outra espécie. Uma seleção de membros finais é apresentada a seguir, juntamente com os principais elementos que ocupam os vários sítios.

Embora exista uma tendência a se correlacionar a cor com uma composição na turmalina, esta correlação nem sempre se aplica. Na maioria das turmalinas, a cor é originada por elementos de transição que ocorrem como impurezas na estrutura (ver Cap. 10). Por exemplo, a uvita e a dravita são castanhas, a rossmanita e a liddicoatita geralmente são incolores, a schorlita é preta, assim como a foitita e a buergerita (não listada).

Inossilicatos

Os tetraedros de SiO_4 podem se ligar formando cadeias pelo compartilhamento de oxigênios (Fig. 18.3). Cadeias simples podem ser unidas lado a lado pelo compartilhamento de oxigênios em tetraedros alternados formando bandas ou cadeias duplas (Fig. 18.3). Na estrutura de cadeias simples, dois dos quatro oxigênios de cada tetraedro de SiO_4 são compartilhados, resultando numa razão Si:O = 1:3. Na estrutura em banda, metade dos tetraedros compartilha três oxigênios e a outra metade compartilha dois oxigênios, resultando na razão Si:O = 4:11.

Dois importantes grupos de minerais formadores de rocha estão incluídos nos inossilicatos: os *piroxênios*, membros de cadeias simples e os *anfibólios*, membros de cadeias duplas. Existem muitas similaridades entre estes dois grupos, quanto às propriedades cristalográficas, físicas e químicas. Embora a maioria dos piroxênios e anfibólios seja monoclínica, ambos os grupos têm membros ortorrômbicos. Em ambos, a distância das repetições ao longo das cadeias, a dimensão segundo *c* da cela unitária, é aproximadamente 5,2 Å. As dimensões das celas unitárias segundo *a* são análogas, mas, por causa da dupla cadeia, a dimensão segundo *b* dos anfibólios é aproximadamente o dobro da dimensão correspondente dos piroxênios.

Os mesmos cátions estão presentes em ambos os grupos, mas os anfibólios são caracterizados pela presença de (OH), ausente nos piroxênios. Embora a cor, o brilho e a dureza das espécies análogas sejam semelhantes, a presença de (OH) nos anfibólios lhes confere, em geral, densidade relativa e índices de refração um pouco mais baixos em relação aos seus piroxênios equivalentes. Os cristais têm hábitos um pouco diferentes. Os piroxênios geralmente ocorrem como prismas curtos, enquanto os anfibólios tendem a formar cristais mais alongados, freqüentemente aciculares. As suas clivagens têm ângulos diferentes e podem ser diretamente relacionadas à estrutura em cadeia (ver Figs. 18.17, 18.18, 18.23 e 18.24).

Os piroxênios são anidros e cristalizam em temperatura mais alta que os seus anfibólios análogos. Os piroxênios se formam antes no resfriamento das fusões ígneas e também ocorrem em rochas metamórficas de alta temperatura, ricas em Mg e Fe. Em presença de água na fusão ou como fluido metamórfico, o piroxênio formado inicialmente pode

Espécies comuns	(*X*)	(Y_3)	(Z_6)	T_6O_{18}	$(BO_3)_3$	V_3	*W*
Elbaita	Na	$Li_{1,5}Al_{1,5}$	Al_6	Si_6O_{18}	$(BO_3)_3$	$(OH)_3$	(OH)
Schorlita	Na	Fe^{+2}_3	Al_6	Si_6O_{18}	$(BO_3)_3$	$(OH)_3$	(OH)
Dravita	Na	Mg_3	Al_6	Si_6O_{18}	$(BO_3)_3$	$(OH)_3$	(OH)
Liddicoatita	Ca	Li_2Al	Al_6	Si_6O_{18}	$(BO_3)_3$	$(OH)_3$	F
Uvita	Ca	Mg_3	$MgAl_5$	Si_6O_{18}	$(BO_3)_3$	$(OH)_3$	F
Rossmanita	□*	$LiAl_2$	Al_6	Si_6O_{18}	$(BO_3)_3$	$(OH)_3$	(OH)
Foitita	□	$Fe^2_2 + {}_2Al$	Al_6	Si_6O_{18}	$(BO_3)_3$	$(OH)_3$	(OH)

* □ = vacância

reagir com o líquido em mais baixa temperatura e formar um anfibólio. Em condições de metamorfismo progressivo, o anfibólio desidrata e forma piroxênio e em condições de retrometamorfismo, o piroxênio hidrata e forma anfibólio (ver Fig. 19.38).

Grupo dos piroxênios

A composição química dos piroxênios pode ser expressa pela fórmula geral XYZ_2O_6, onde *X* representa Na^+, Ca^{+2}, Mn^{+2}, Fe^{+2}, Mg^{+2} e Li^+, no sítio cristalográfico *M2*; *Y* representa Mn^{+2}, Fe^{+2}, Mg^{+2}, Fe^{+3}, Al^{+3}, Cr^{+3} e Ti^{+4} no sítio *M1* e *Z* representa Si^{+4} e Al^{+3} nos sítios tetraédricos da cadeia. (Os cátions *X*, em geral, são maiores que os cátions em *Y*, de acordo com os requisitos de tamanhos para ocupar os sítios *M2* e *M1*.) Os piroxênios podem ser divididos em vários grupos, os mais comuns podem ser representados como parte do sistema químico $CaSiO_3$ (wollastonita, um piroxenoide) – $MgSiO_3$ (enstatita) – $FeSiO_3$ (ferrossilita). O terço inferior do diagrama triangular forma um quadrilátero que inclui os membros da série *diopsídio*, $CaMgSi_2O_6$, *hedenbergita*, $CaFeSi_2O_6$, e da série *enstatita-ferrossilita* (ver Fig. 18.15a). Somente os nomes das composições representativas dos membros finais mais comuns dos piroxênios são apresentados na Fig. 18.15a. Os nomes dos membros finais são aplicados desde a composição do membro final até o ponto que representa 50% molecular (o ponto médio) nas séries diopsídio-hedenbergita e enstatita-ferrossilita, como mostra a Fig. 18.15a. As análises químicas das composições intermediárias são expressas em termos da porcentagem molecular do membro-final (ver Fig. 18.15b). Por exemplo, a enstatita pura pode ser expressa como En_{100}. Um membro da série de dois componentes dos ortopiroxênios composto de 80% molecular de enstatita e 20% molecular de ferrossilita pode ser escrito como En_{80}. Do mesmo modo, as composições da série de dois componentes diopsídio-hedenbergita pode ser expressa pelas porcentagens moleculares representadas por Di e Hed (p.ex., $Di_{50}Hed_{50}$). Qualquer composição química mais geral no quadrilátero da Fig. 18.15b pode ser expressa em termos das porcentagens moleculares dos três membros finais, Wo (para wollastonita), En (para enstatita) e Fs (para ferrossilita). Um exemplo, apresentado na Fig. 18.15b, pode ser $Wo_{50}En_{25}Fs_{25}$. A Tabela 5.6 ilustra o recálculo de uma análise química de piroxênio em termos dos membros finais componentes Wo-En-Fs, e a Fig. 5.12 (e o texto adicional) explica o procedimento para a colocação das composições químicas nos diagramas triangulares.

A *augita* tem composição próxima às dos membros da série diopsídio-hedenbergita, porém com algumas substituições como, por exemplo, Na por Ca em *M2*, Al por Mg (ou Fe^{+2}) em *M1* e Al por Si. A *pigeonita* representa o campo composicional da solução sólida Mg-Fe com um conteúdo de Ca levemente maior que o da série *enstatita-ferrossilita*, o campo composicional dos ortopiroxênios. Os piroxênios sódicos são *egirina*, $NaFe^{+3}Si_2O_6$, e *jadeíta*, $NaAlSi_2O_6$. A egirina e a augita representam uma série de solução sólida completa, como é mostrado pelos membros de composição intermediária, *egirina-augita*. A *onfacita* representa uma série de solução sólida entre a augita e a jadeíta. O *espodumênio*, $LiAlSi_2O_6$, é um piroxênio relativamente raro encontrado em pegmatitos ricos em Li. Piroxênios ricos em Na e Li são chamados de *piroxênios não quad*, porque estas composições não são incluídas no quadrilátero Ca-Fe-Mg.

A estrutura dos piroxênios é baseada nas cadeias simples de SiO_3 que ocorrem paralelas ao eixo *c*. A Fig. 18.16 ilustra estas cadeias tetraédricas, bem como as duplas cadeias octaédricas às quais são ligadas. Ver também a Fig.18.3 e várias ilustrações interativas da estrutura dos clinopiroxênios no módulo III do CD-ROM, intituladas "Three-dimensional Order: Space Group Elements in Structure". A estrutura contém dois tipos de sítios catiônicos, chamados *M1* e *M2*. O sítio *M1* é um octaedro relativamente regular, mas nos piroxênios monoclínicos, o sítio *M2* é um poliedro irregular de coordenação 8 (nos piroxênios ortorrômbicos com Mg no sítio *M2*, este poliedro é mais próximo de um octaedro regular). A Fig. 18.17a mostra a estrutura dos piroxênios e a distribuição dos sítios catiônicos vistos na direção paralela ao eixo *c*. Os cátions no sítio *M1* são todos coordenados por oxigênios de duas cadeias opostas de SiO_3, e, como tal, produz uma tira tetraédrica-octaédrica-tetraédrica (*t-o-t*). A coordenação dos cátions na posição *M2*, entretanto, é tal que várias destas tiras *t-o-t* são ligadas de forma cruzada. Estas tiras *t-o-t* são frequentemente representadas esquematicamente como na Fig. 18.17b. Esta, por sua vez, mostra a relação das tiras *t-o-t* com os ângulos entre as clivagens nos piroxênios. A Figura 11.18 é uma imagem estrutural direta das feições apresentadas na Fig. 18.17.

A maioria dos piroxênios pode ser vinculada a um dos três grupos espaciais, dois monoclínicos ($C2/c$ e $P2_1/c$) e um ortorrômbico (*Pbca*) (ver Fig. 18.15b). A estrutura $C2/c$ é encontrada na maioria dos clinopiroxênios comuns, tais como o diopsídio, $CaMgSi_2O_6$, a jadeíta, $NaAlSi_2O_6$, e a augita. Esta estrutura está ilustrada na Figura 18.16. Ver Fig. A4.1 no Apêndice 4 para uma ilustração de um clinopiroxênio com grupo espacial $C2/c$. O sítio *M1* é geralmente ocupado por cátions menores que os do sítio *M2*. Por exemplo, na série diopsídio – hedenbergita, $CaMgSi_2O_6$–$CaFeSi_2O_6$, o sítio *M1* é ocupado por Mg e Fe^{+2} distribuídos aleatoriamente, enquanto o sítio *M2* é ocupado somente pelo íon Ca^{+2}, de tamanho maior, em coordenação 8. O sítio *M2*, entretanto, pode também alojar Mn^{+2}, Fe^{+2}, Mg ou Li, fazendo, neste caso, coordenação seis. O grupo espacial $P2_1/c$ é encontrado na pigeonita (ver Fig. 18.15), que pode ser representada como $Ca_{0,25}(Mg,Fe)_{1,75}Si_2O_6$, em que o sítio *M2* é ocupado por todo o Ca da fórmula além de Mg e Fe adicionais até que a composição do sítio seja $[Ca_{0,25}(Fe + Mg)_{0,75}]$. O sítio *M2*, como o que ocorre

(a)

(b)

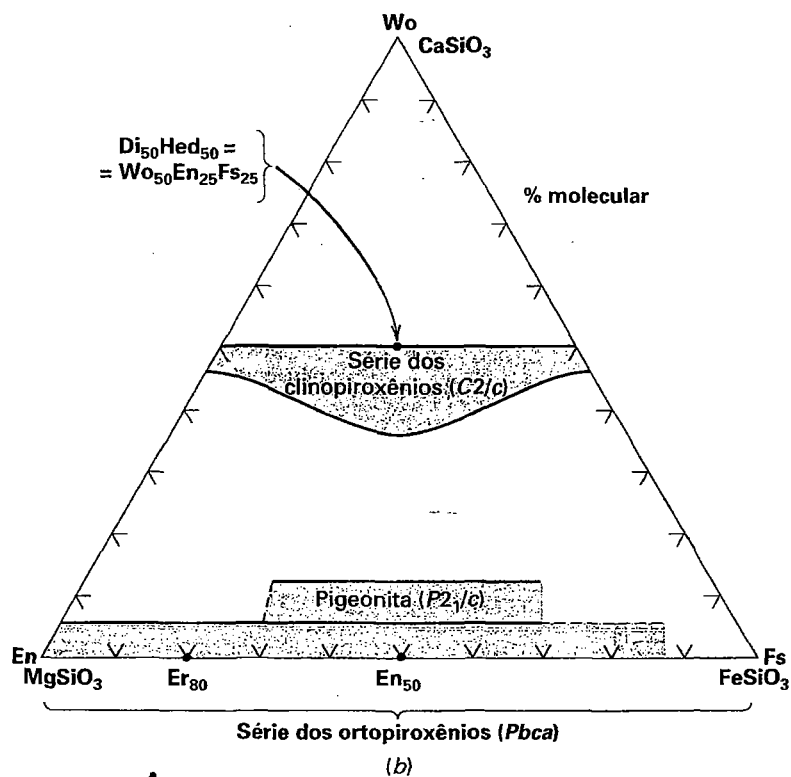
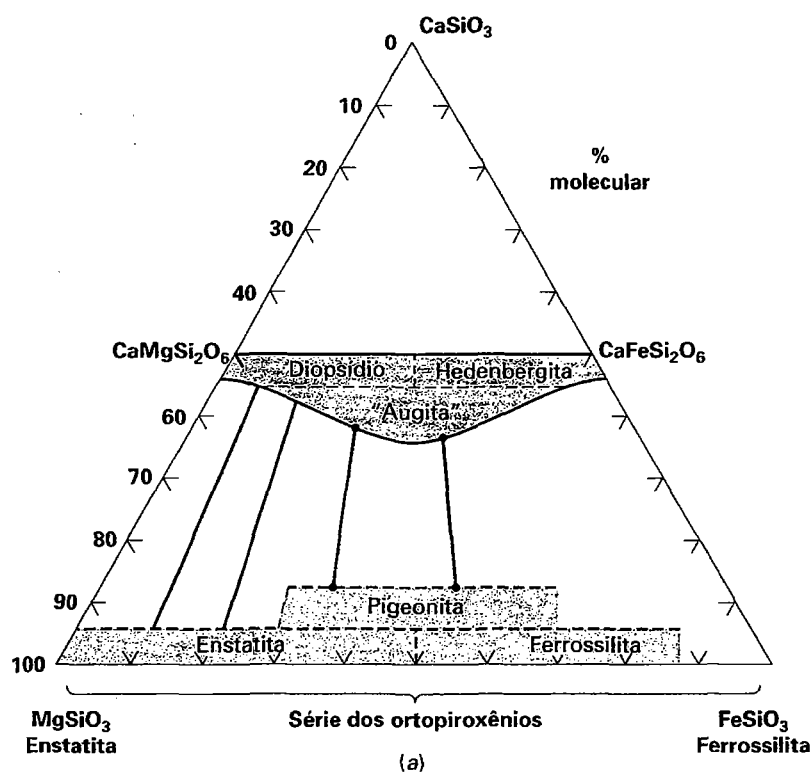



FIGURA 18.15 (a) Composições dos piroxênios no sistema $CaSiO_3 - MgSiO_3 - FeSiO_3$. Os campos composicionais gerais estão representados. Aparecem também as linhas de união representativas que atravessam o intervalo de miscibilidade entre a augita e os piroxênios mais ricos em Mg e Fe. O campo da "augita" aparece entre aspas porque todas as composições das augitas contêm quantidades consideráveis de Al, que não é apresentado neste diagrama composicional triangular. (b) Nomenclatura dos piroxênios no sistema Wo (wollastonita), En (enstatita), Fs (ferrossilita), derivadas das informações da composição química. Os membros da série dos ortopiroxênios variam de En_{100} a En_0 (que são equivalentes a Fs_0 a Fs_{100}). Outras composições mais gerais são expressas em porcentagem molecular de Wo, En e Fs (p. ex., $Wo_{50}En_{25}Fs_{25}$). Os grupos espaciais das várias séries de soluções sólidas são também apresentados na figura.

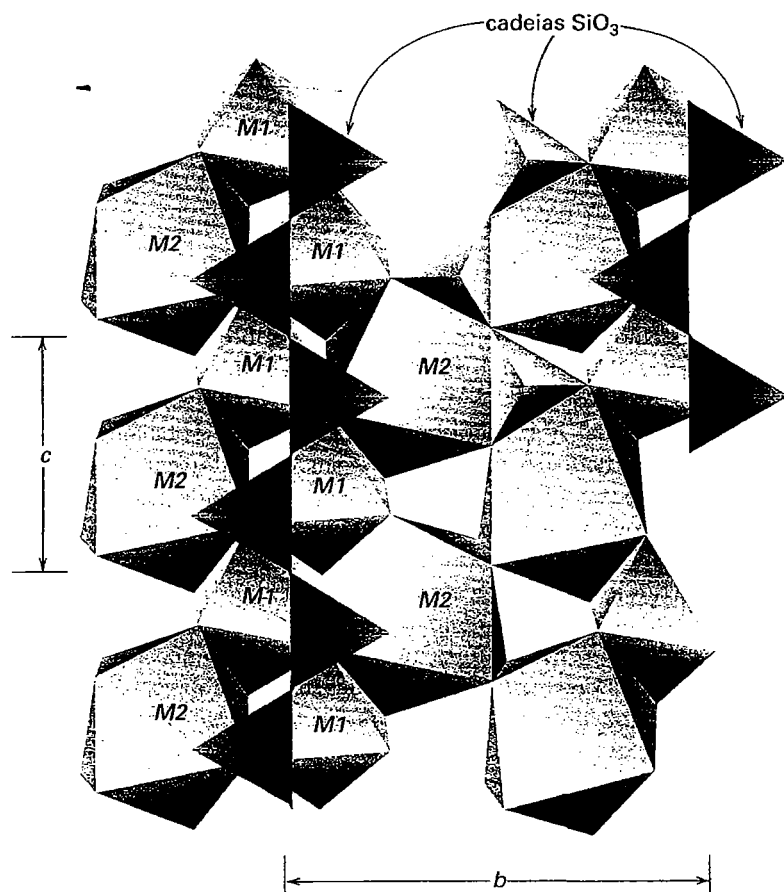



FIGURA 18.16 Estrutura da jadeíta, $NaAlSi_2O_6$, piroxênio monoclínico em projeção aproximadamente segundo (100). O sítio *M2* é ocupado pelo Na^+ e o sítio *M1* pelo Al^{+3}. (De Prewitt, C.T. and Burnham, C.W. 1966. The crystal structure of jadeite, $NaAlSi_2O_6$. *American Mineralogist* 51:965-75.)

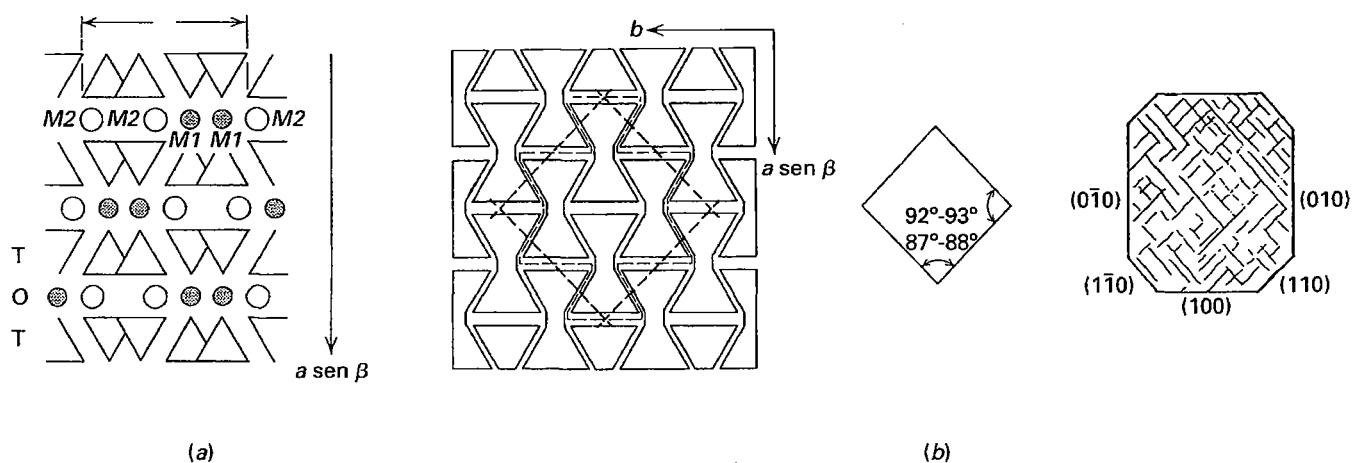



FIGURA 18.17 (a) Projeção esquemática da estrutura do piroxênio monoclínico no plano perpendicular ao eixo *c*. (b) Controle do ângulo entre as clivagens pelas tiras *t-o-t* (também referido como Viga em forma de I) na estrutura do piroxênio, comparado com a clivagem que ocorre nos piroxênios naturais.

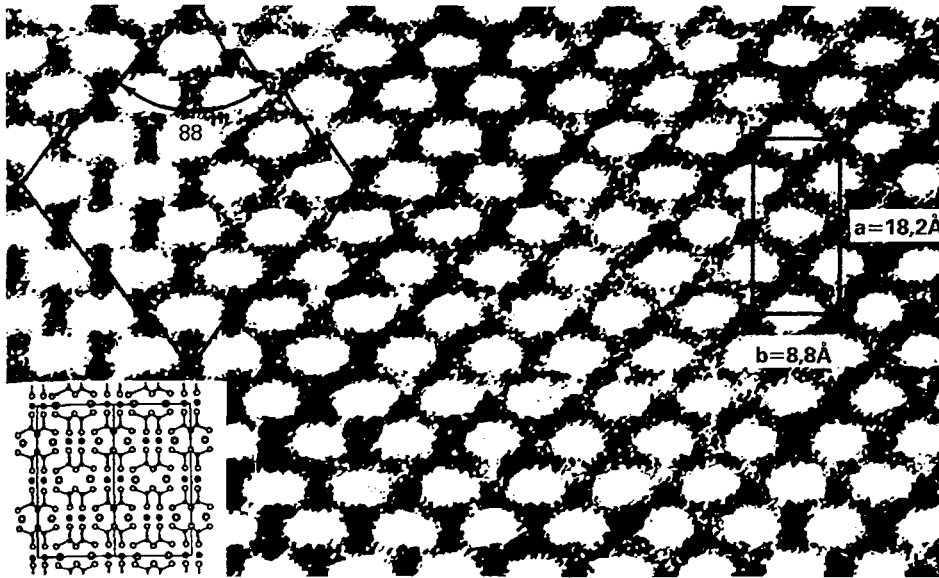



FIGURA 18.18 Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (METAR) de uma secção *a-b* de enstatita. As regiões brancas correspondem às áreas entre os sítios *M2* na estrutura. A cela unitária e as superfícies de clivagens estão assinaladas. O desenho à esquerda mostra a estrutura da enstatita na mesma escala da imagem. (De Buseck, P. R. and S. Iijima. 1974. High-resolution electron microscopy of silicates. *American Mineralogist* 59: 1-21.)

nos clinopiroxênios do grupo espacial *C2/c*, é muito grande para acomodar estes cátions pequenos, de forma que o sítio *M2* é um pouco menor na pigeonita (resultando em uma coordenação 7 irregular) devido a um leve desvio na estrutura da pigeonita se comparado com a estrutura mais regular do tipo diopsídio. A estrutura ortorrômbica *Pbca* é aquela encontrada na série dos ortopiroxênios, que praticamente não contém Ca. Os íons Mg e Fe^{+2} são distribuídos entre *M1* e *M2*, com o cátion (Fe^{+2}), que é um pouco maior, apresentando uma forte preferência pelo sítio *M2*, que é maior e distorcido. A coordenação dos sítios *M1* e *M2* nos ortopiroxênios é 6.

As celas unitárias dos piroxênios ortorrômbicos relacionam-se às celas unitárias monoclínicas por um plano de reflexão do tipo geminação através de {100} acompanhado pela aproximada duplicação da dimensão a da cela (p.ex., a da enstatita ≈ $2a$ sen β do diopsídio; ver Fig. 18.19a). As Figuras 18.19b e c representam esquematicamente o desenvolvimento das estruturas monoclínica e ortorrômbica dos piroxênios construídas a partir das tiras *t-o-t*. As composições representadas pela série dos ortopiroxênios podem ser encontradas em raras ocorrências na forma monoclínica, conhecidas como série clinoenstatita-clinoferrossilita.

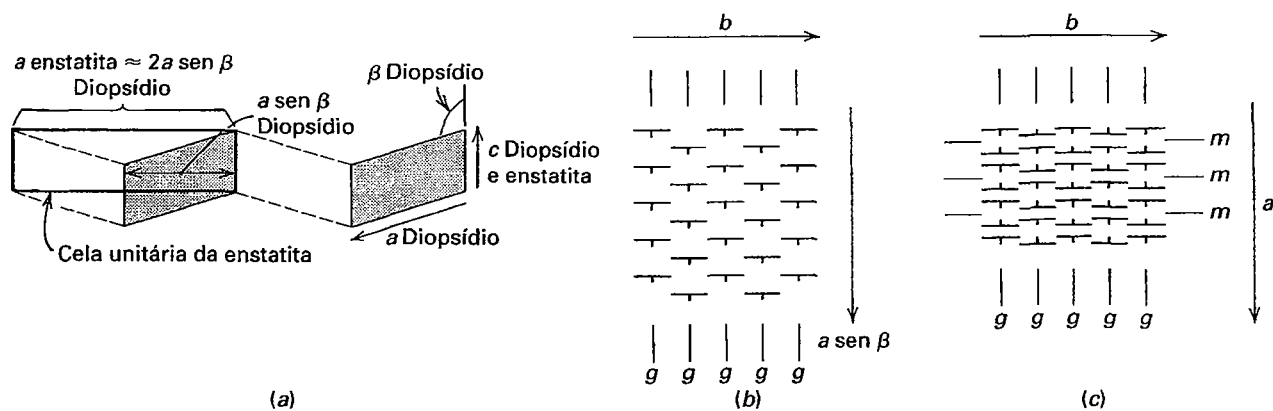



FIGURA 18.19 (a) Relação entre as celas unitárias de clinopiroxênio (p.ex., diopsídio) e ortopiroxênio (p. ex., enstatita) projetadas em (010). A cela unitária monoclínica marcada na área sombreada pode ser relacionada à cela unitária maior ortorrômbica por um plano de reflexão (comparar com a Fig. 18.25). (b) Representação esquemática de um possível piroxênio monoclínico (visto segundo o eixo *c*) com as tiras *t-o-t* (ou Viga em forma de I) representadas pelos símbolos de direção e mergulho; *g* indica planos de deslizamento (com componente de translação paralelo a *c*). (c) Representação esquemática de um possível piroxênio ortorrômbico; *m* representa planos de reflexão. (b e c extraídos de J.B. Thompson Jr, Universidade de Harvard, comunicação pessoal.)

Grupo dos piroxenoides

Além dos piroxênios, existem alguns silicatos que também possuem razão Si:O = 1:3. Entretanto, a sua estrutura não é idêntica à dos piroxênios. As estruturas de ambos, piroxênios e piroxenoides, contêm cátions com coordenação octaédrica entre as cadeias de SiO_3. Nos piroxenoides, a geometria das cadeias não é do tipo simples, com extensão infinita e distância de repetição de aproximadamente 5,2Å ao longo da direção da cadeia (ver Fig. 18.20). Em lugar destas, as cadeias dos piroxenoides são torcidas e apresentam uma distância de repetição maior. Na wollastonita, $CaSiO_3$, a menor repetição da cadeia consiste em três tetraedros torcidos com uma distância de repetição de 7,1 Å (ver também Fig. 19.43) e na

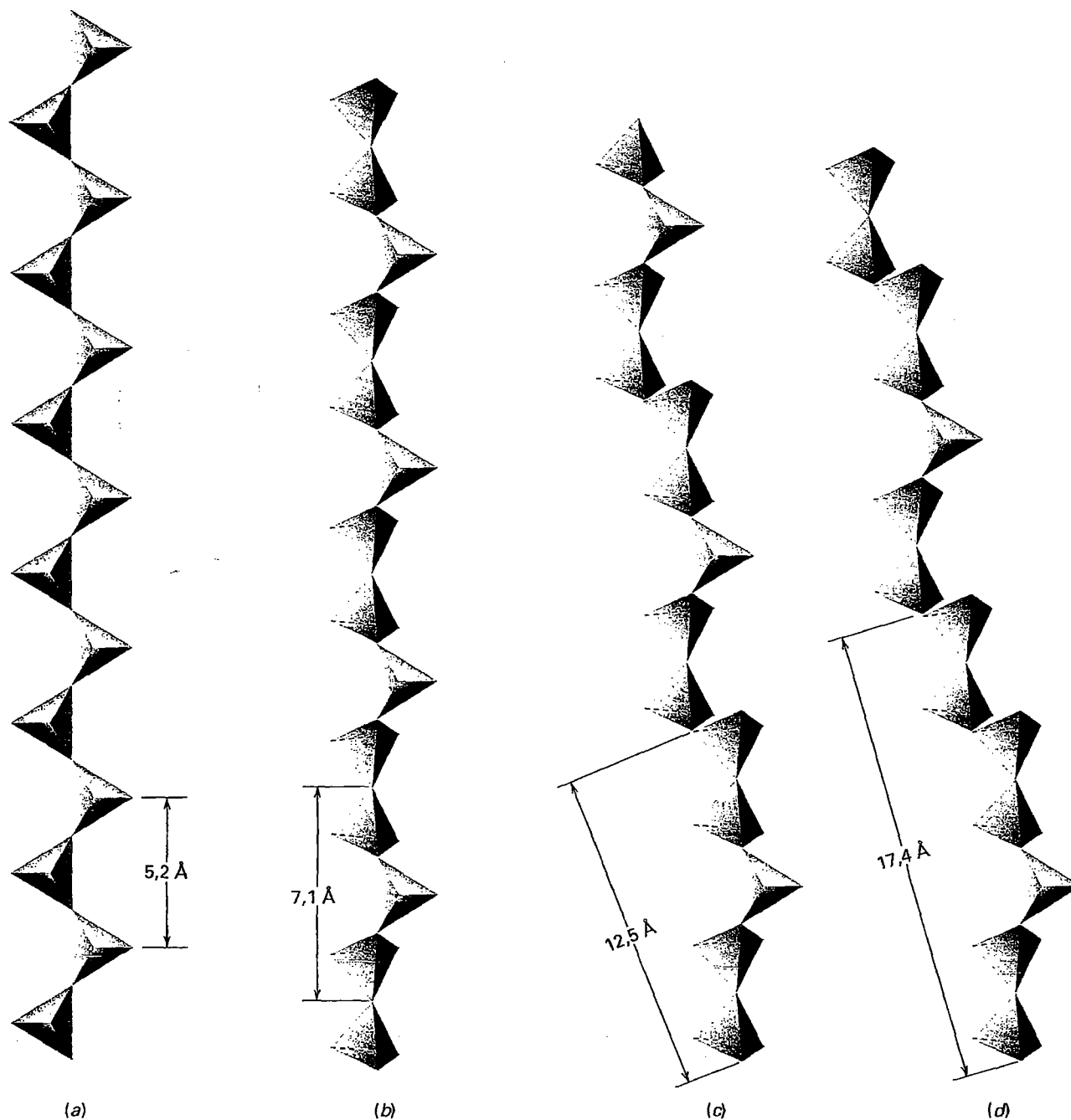



FIGURA 18.20 Cadeias de SiO_3 nos piroxênios (a) e nos piroxenoides, (b) na wollastonita, (c) na rodonita, (d) na piroxmanguita. (Conforme Liebau, F. 1959. Über die Kristallstruktur dês Pyroxmangits (Mn, Fe, Ca, Mg) SiO_3. *Acta Crystallographica* 12: 177-181.)

rodonita, $MnSiO_3$, a unidade de repetição é construída por cinco tetraedros torcidos com uma distância de repetição de 12,5 Å. Como estas cadeias têm menor simetria (se comparadas com as cadeias dos piroxênios), as estruturas dos piroxenoides são triclínicas. A estrutura em cadeia dos piroxenoides se manifesta na sua clivagem geralmente em lascas e no hábito por vezes fibroso.

Grupo dos anfibólios

A composição química dos membros do grupo dos anfibólios pode ser expressa pela fórmula geral $W_{0-1}X_2Y_5Z_8O_{22}(OH,F)_2$, onde W representa Na^+ e K^+ nos sítios A, X representa Ca^{+2}, Na^+, Mn^{+2}, Fe^{+2}, Mg^{+2} e Li^+ nos sítios $M4$, Y representa Mn^{+2}, Fe^{+2}, Mg^{+2}, Fe^{+3}, Al^{+3} e Ti^{+4} nos sítios $M1$, $M2$ e $M3$ e Z se refere ao Si^{+4} e Al^{+3} nos sítios tetraédricos. Ocorrem substituições iônicas essencialmente completas entre Na^+ e Ca^{+2} e entre Mg^{+2}, Fe^{+2} e Mn^{+2}e substituições limitadas entre Fe^{+3}e Al^{+3} e entre Ti^{+4} e outros íons do tipo Y. Substituições parciais de Si por Al ocorrem nos sítios tetraédricos das cadeias duplas. Substituições parciais de OH^- por F^- e O^{-2} nos sítios das hidroxilas também são comuns.

Várias séries comuns do grupo dos anfibólios são representadas composicionalmente no sistema químico $Mg_7Si_8O_{22}(OH)_2$ (antofilita) – $Fe_7Si_8O_{22}(OH)_2$ (grunerita) – "$Ca_7Si_8O_{22}(OH)_2$", uma composição final hipotética, como mostra a Fig.18.21. Esta ilustração é muito similar ao diagrama Wo-Em-Fs do grupo dos piroxênios (Fig. 18.15). Uma série completa ocorre entre a *tremolita*, $Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$, e a *ferroactinolita*, $Ca_2Fe_5Si_8O_{22}(OH)_2$. A composição actinolita, que é um anfibólio de ocorrência comum, corresponde geralmente a um membro rico em Mg da série tremolita-ferroactinolita. A variação composicional de $Mg_7Si_8O_{22}(OH)_2$ a $Fe_7Si_8O_{22}(OH)_2$ é representada pela espécie ortorrômbica *antofilita*. A série *cummingtonita-grunerita* é monoclínica e se estende desde $Fe_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$ até $Fe_7Si_8O_{22}(OH)_2$. Entre a antofilita e a série tremolita-actinolita há um intervalo de imiscibilidade, que também ocorre entre os membros da série cummingtonita-grunerita e os anfibólios cálcicos. Estes intervalos são refletidos na ocorrência comum dos pares antofilita-tremolita e grunerita-actinolita, bem como nas texturas de exsolução entre os anfibólios portadores de Mg-Fe e os de Ca da Fig. 18.21. Anfibólios com composições cálcicas que ocorram acima da linha correspondente a 2/7 (representando dois Ca de um total de sete cátions $X + Y$) não existem, pois o Ca somente pode ser alojado nos dois sítios $M4$ da estrutura dos anfibólios. A *hornblenda* pode ser considerada uma composição do tipo tremolita-ferroactinolita em que ocorrem substituições parciais adicionais de Na nos sítios A e $M4$; Mn, Fe^{+3} e Ti^{+4} por cátions Y e Al por Si nos sítios tetraédricos, o que determina uma fórmula geral muito complexa. Anfibólios que contêm sódio são representados por membros da série *glaucofano*, $Na_2Mg_3Al_2Si_8O_{22}(OH)_2$ – *riebeckita*, $Na_2Fe^{+2}_3Fe^{+3}_2Si_8O_{22}(OH)_2$. A *arfvedsonita*, $NaNa_2Fe^{+2}_4Fe^{+3}Si_8O_{22}(OH)_2$, contém Na adicional no sítio A da estrutura. A Tabela 18.2 mostra uma comparação entre a composição de alguns membros comuns dos grupos dos piroxênios e anfibólios e a Tabela 5.7 ilustra o recálculo de uma análise de anfibólio.

A estrutura dos anfibólios é baseada nas duplas cadeias de Si_4O_{11} paralelas ao eixo c. A Fig. 18.22 ilustra estas cadeias, bem como as tiras octaédricas às quais elas são unidas. Ver também a Fig.18.3 e uma animação interativa da estrutura do anfibólio no módulo I do CD-ROM no item "Solid Solution Mechanisms: Substitutional Solid Solution in Amphiboles". A estrutura contém diversos sítios de cátions, chamados, A, $M4$, $M3$, $M2$, $M1$, além dos sítios tetraédricos nas cadeias. O sítio A tem coordenação 10 a 12 com oxigênio e (OH) e aloja principalmente Na e eventualmente pequenas quantidades de K. O sítio $M4$ tem coordenação 6 a 8 e aloja cátions do tipo X (ver Tabela 18.2). Os octaedros $M1$, $M2$ e $M3$ acomodam cátions do tipo Y e compartilham arestas formando bandas octaédricas paralelas a c. $M1$ e $M3$ são coordenados por quatro oxigênios e dois grupos (OH, F), enquanto $M2$ é coordenado

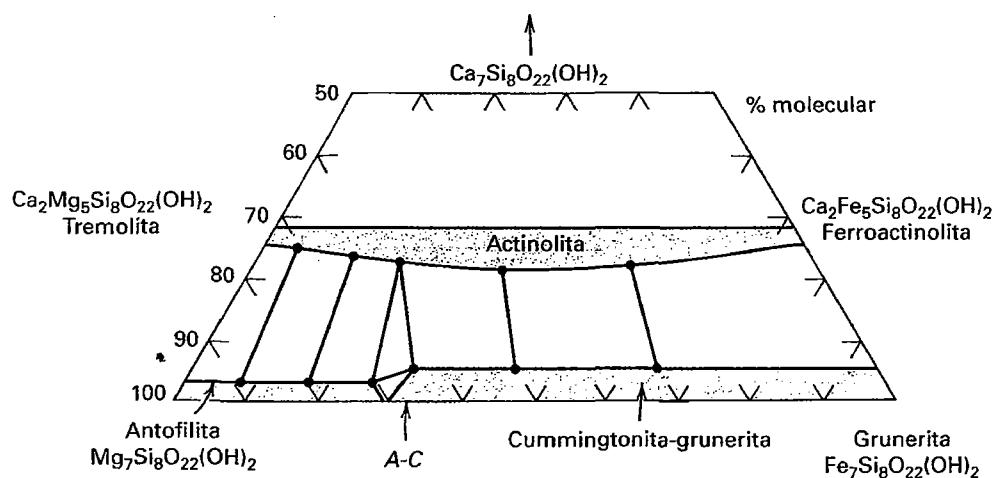



FIGURA 18.21 Composições dos anfibólios no sistema $Mg_7Si_8O_{22}(OH)_2$–$Fe_7Si_8O_{22}(OH)_2$ – "$Ca_7Si_8O_{22}(OH)_2$". Os campos composicionais gerais estão marcados. Estão representadas as linhas de união que atravessam os intervalos de miscibilidade. Comparar com a Fig.18.15. A composição *A-C* se refere ao intercrescimento antofilita-cummingtonita ilustrado na Fig. 18.25b.

TABELA 18.2 Íons em piroxênios e anfibólios comuns

Piroxênios			Anfibólios			
Sítios atômicos		**Nome**	**Sítios atômicos**			**Nome**
M2	*M1*		A	*M4*	(*M1* + *M2* + *M3*)	
Mg	Mg	Enstatita	□*	Mg	Mg	Antofilita
		outros membros	□	Fe	Mg	Cummingtonita
Fe	Mg	da série dos ortopiroxênios	□	Fe	Fe	Grunerita
Ca	Mg	Diopsídio	□	Ca	Mg	Tremolita
Ca	Fe	Hedenbergita	□	Ca	Fe	Ferroactinolita
Ca	Mn	Johannsenita				
Ca, Na	Mg, Fe, Mn, Al, Fe^{+3}, Ti	Augita	□	Ca, Na	Mg, Fe^{+2}, Mn, Al, Fe^{+3}, Ti	Hornblenda
Na	Al	Jadeíta	□	Na	Mg, Al	Glaucofano
Na	Fe^{+3}	Egirina	□	Na	Fe^{+2}, Fe^{+3}	Riebeckita
			Na	Na	Fe^{+2}, Fe^{+3}	Arfvedsonita
Li	Al	Espodomênio	□	Li	Mg, Fe^{+3} Al, Fe^{+2}	Holmquistita

* □ Representa um sítio atômico vacante.

por seis oxigênios. A Figura 18.23a mostra a estrutura do anfibólio monoclínico e a distribuição dos sítios de cátions vistos na direção paralela ao eixo c. As faixas *t–o–t* (Fig. 18.23b) são aproximadamente duas vezes mais largas (na direção do eixo *b*) que as faixas *t–o–t* equivalentes nos piroxênios (ver Fig. 18.17b) por causa da duplicação da largura das cadeias nos anfibólios. Esta geometria mais larga origina a típica clivagem com ângulos de 56° e 124°, como mostra a Fig. 18.23b. A Figura 18.24 é uma imagem estrutural direta das feições mostradas na Fig. 18.23a.

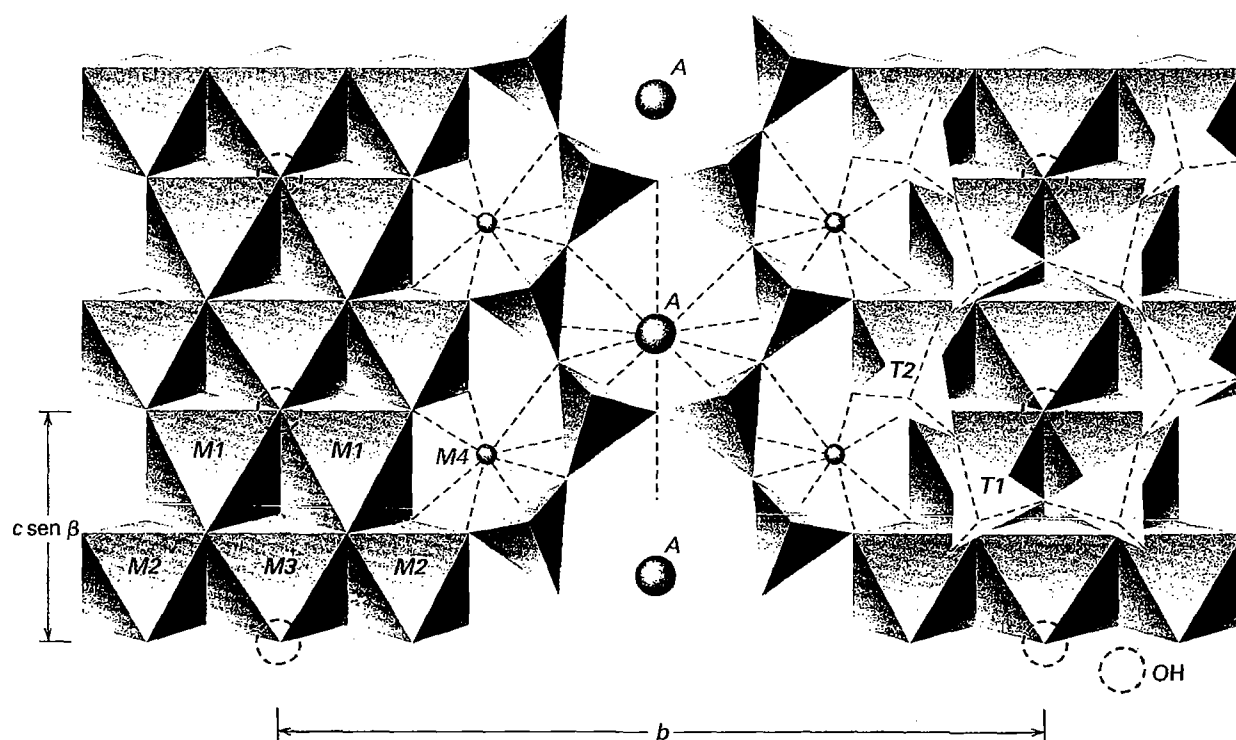



FIGURA 18.22 Estrutura cristalina de anfibólio monoclínico (*C2/m*) projetada segundo o eixo *a*. Os grupos (OH) estão localizados no centro dos grandes buracos dos anéis nas cadeias. Os sítios *M1*, *M2* e *M3* alojam os cátions *Y* com coordenação 6. O sítio *M4* aloja os cátions maiores *X* em coordenação 6 e 8. O íon no sítio *A*, situado entre as bases dos tetraedros das duplas cadeias, tem coordenação 10 a 12. (Conforme Papike, J. J. *et al* 1969. Mineralogical Society of America Special Paper nº 2,120.)

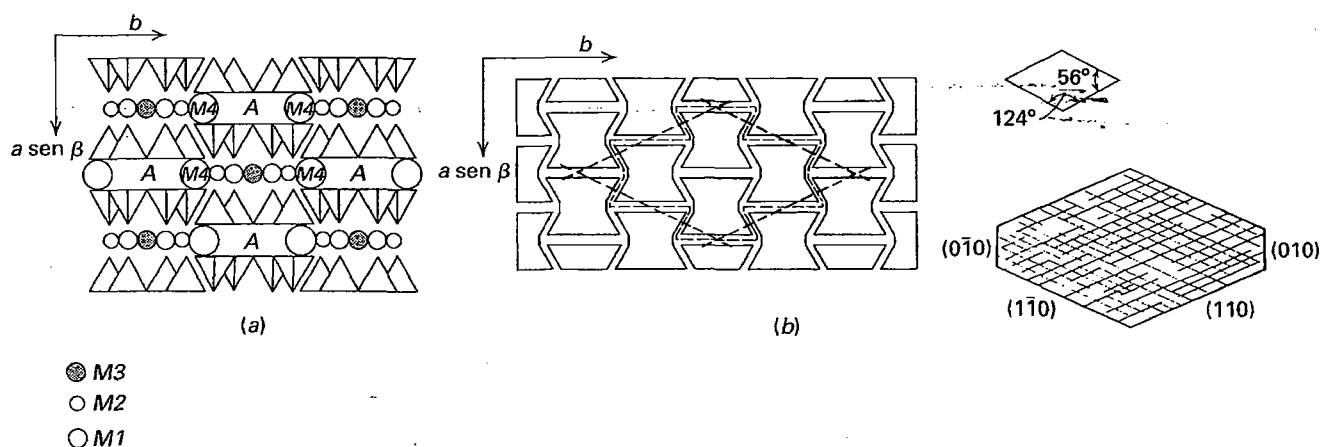



FIGURA 18.23 (a) Projeção esquemática da estrutura dos anfibólios monoclínicos num plano perpendicular ao eixo *c* (segundo Colville et al, 1966. *American Mineralogist* 51:1739). Comparar com a Fig 18.17a. (b) Controle do ângulo entre as clivagens pela tira *t-o-t* (também chamada de *I- beams*) na estrutura dos anfibólios, comparado com os ângulos de clivagens em amostras naturais.

A maioria dos anfibólios pode ser atribuída a um de três grupos espaciais, dois monoclínicos ($C2/m$ e $P2_1/m$) e um ortorrômbico (*Pnma*). A estrutura $C2/m$ é encontrada em todos os clinoanfibólios comuns, tais como a tremolita, $Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$, e a hornblenda. Este tipo de estrutura é ilustrado na Fig. 18.22. O grupo espacial $P2_1/m$ é encontrado em algumas cummingtonitas ricas em magnésio, com composições próximas a $(Mg,Fe)_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$. Esta estrutura ocorre porque o sítio *M4* sofre colapso para abrigar os íons Mg e Fe^{+2}, que são relativamente pequenos. A estrutura ortorrômbica *Pnma* é encontrada nos membros da série da antofilita, com composição de $Mg_7Si_8O_{22}(OH)_2$, a $Fe_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$ e na gedrita, na antofilita portadora de Al e Na e na holmquistita. A presença de cátions pequenos em *M4*, *M3*, *M2* e *M1* leva à formação de uma estrutura ortorrômbica em lugar de monoclínica. As celas unitárias dos anfibólios ortorrômbicos estão relacionadas às celas unitárias monoclínicas através de um plano de reflexão do tipo macla através de (001) acompanhado pela duplicação aproximada da dimensão a da cela (p. ex., a da antofilita ≈ 2 *a* sen β da cummingtonita). Isto está ilustrado de forma esquemática e também através de uma imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução na Fig. 18.25. Esta relação entre as estruturas dos clinoanfibólios e dos ortoanfibólios é idêntica a dos clinopiroxênios e ortopiroxênios (ver Fig. 18.19a).

A presença dos grupos (OH) na estrutura dos anfibólios provoca uma diminuição da estabilidade termal destes minerais, comparada a dos piroxênios, que são minerais mais refratários. Isto faz com que os anfibólios se decomponham para minerais anidros (geralmente piroxênios) em temperaturas elevadas, abaixo do ponto de fusão (ver as Figs. 19.38 e 19.51).

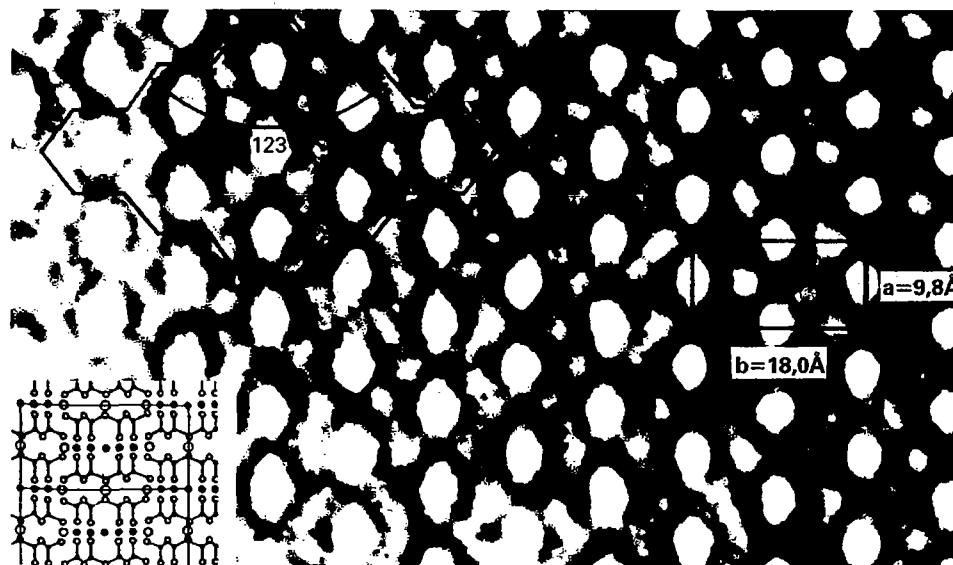



FIGURA 18.24 Imagem METAR de uma secção *a-b* de hornblenda. As *regiões brancas correspondem ao sítio A*. A cela unitária e as superfícies de clivagens estão marcadas. O desenho à esquerda mostra a estrutura da hornblenda na mesma escala da imagem. (De Buseck, P. R. and S. Iijima. 1974. High-resolution electron microscopy of silicates. *American Mineralogist* 59: 1-21.)

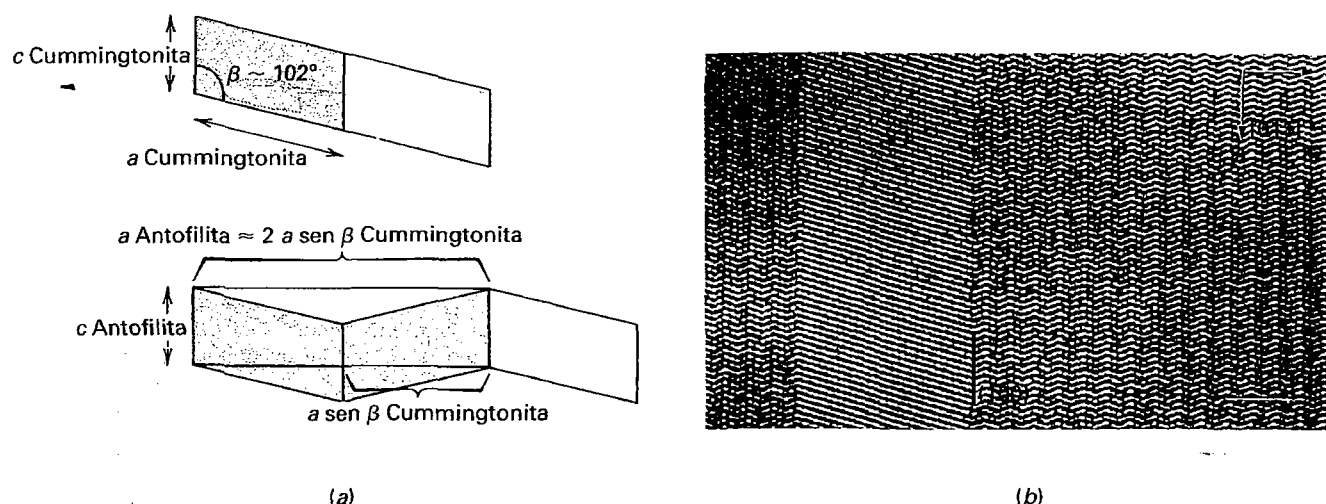



FIGURA 18.25 (a) Relações entre as celas unitárias de clinoanfibólios (p.ex., cummingtonita ou tremolita) e ortoanfibólio (antofilita). A cela unitária monoclínica (região sombreada) pode ser repetida por um plano de reflexão, o que resulta em um padrão em zigue-zague. Este padrão de repetição é descrito pela maior cela unitária apresentada pelos anfibólios ortorrômbicos. Esta relação é idêntica à dos piroxênios. (ver Fig. 18.19). (b) A imagem METAR fornece uma visão direta das relações apresentadas em (a). Uma lamela de cummingtonita (cum) (com aproximadamente 140Å de espessura) situa-se em uma matriz de antofilita (ant). O empilhamento das celas unitárias na cummingtonita é consistentemente na mesma direção. Entretanto, o empilhamento das celas unitárias na antofilita é o resultado de uma reflexão paralela a (100), resultando no padrão em zigue-zague. Ambos anfibólios tem aproximadamente a mesma composição: $Na_{0,1}Fe_{2,2}Mg_{4,5}Al_{0,1}Si_8O_{22}(OH)_2$. Em outras palavras, a imagem da estrutura é dos dois polimorfos. O valor de (Mg/(Mg+Fe)x100%) para esta fórmula é 67%, o que o coloca como um ponto na posição correspondente a 67% molecular ao longo da base do triângulo da Fig.18.21, referido como *A-C*. (Micrografia cortesia de Eugene A. Smelnik, Princeton University.)

Em 1977, Veblen *et al.* descreveram diversas novas estruturas que têm relação muito próxima com a estrutura dos anfibólios. Estas são chamadas de *biopiribólios*, termo este derivado de *bio*tita (mica), *piro*xênio e anfi*bólio*. Este termo coletivo reflete a íntima conexão arquitetural entre certos grupos de piroxênios, anfibólios e filossilicatos. Em duas das estruturas descobertas, a *jimthompsonita*, $(Mg,Fe)_{10}Si_{12}O_{32}(OH)_4$ e a *chesterita*, $(Mg,Fe)_{17}Si_{20}O_{54}(OH)_6$, a largura das cadeias e a sequência de repetições das cadeias podem ser interpretadas em termos de repetições de cadeias simples (cadeias de SiO_3 como nos piroxênios), repetições de cadeias duplas (cadeias de $Si_4O_{11}(OH)$) como nos anfibólios e repetições de cadeias triplas. Estas repetições de cadeias triplas são mais largas que as conhecidas em piroxênios e anfibólios e esta sua maior largura é sugestiva da estrutura das micas que forma folhas que se estendem infinitamente. Ilustrações esquemáticas das estruturas de piroxênio, anfibólio e novos biopiribólios são apresentadas na Fig. 18.26 em vigas na forma de I. Uma imagem direta de algumas destas estruturas por METAR (microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução) é apresentada na Fig. 18.27.

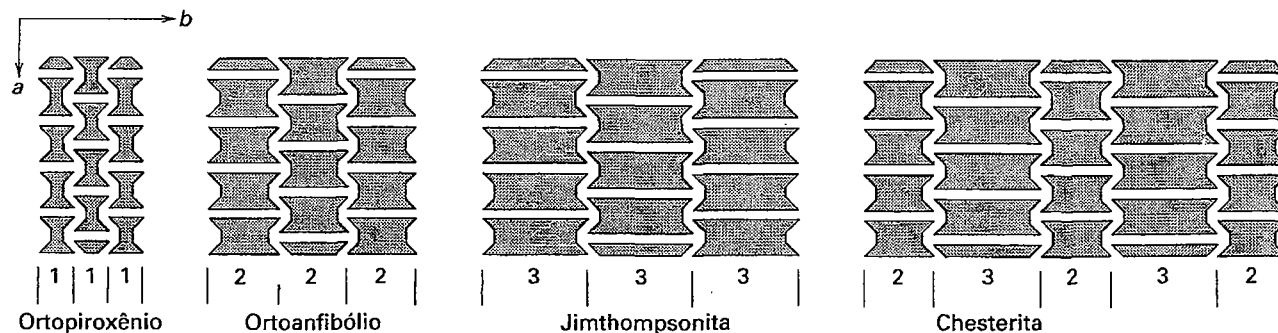



FIGURA 18.26 Ilustração esquemática das vigas em forma de I projetadas ao longo do plano (001) no ortopiroxênio, ortoanfibólio, jimthompsonita e chesterita. Os números significam: 1- largura da cadeia simples como ocorre no piroxênio, 2- largura da cadeia dupla como no anfibólio e 3- largura da cadeia tripla. (Redesenhado a partir de Veblen, D.R., P.R Buseck and C.W Burnham. 1977. Asbestiform chain silicates. New minerals and structural groups. *Science* 198: 359-65.)

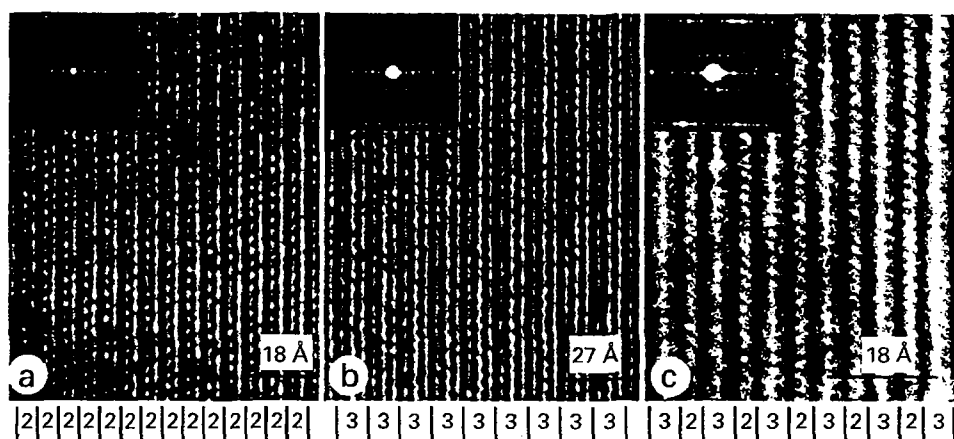



FIGURA 18.27 Imagem METAR de (a) antofilita, (b) jimthomposonita e (c) chesterita. Em cada imagem, o eixo *c* do mineral é coincidente com as tiras verticais. Na antofilita, os números 2 marcam a posição das duplas cadeias de Si_4O_{11}. Na jimthomposonita, os números 3 referem-se às cadeias triplas e na chesterita os números 2 e 3 referem-se às cadeias duplas e triplas alternadas. A imagem inserida é um padrão de difração de elétrons, usada pelo microscopista principalmente para a orientação cristalográfica. (De Veblen, D. R., Busek, P.R. e Burnham, C.W., 1977. Asbestiform chain silicates: New minerals and stuctural groups. *Science* 198: 359-65; copyright© 1977 por AAAS. Ver também Veblen, D.R. 1981. Non-classical pyriboles and polysomatic reactions. *Amphiboles and other hydrous pyriboles, Reviews in Mineralogy* 9A. Mineralogical Society of America, 189-236.)

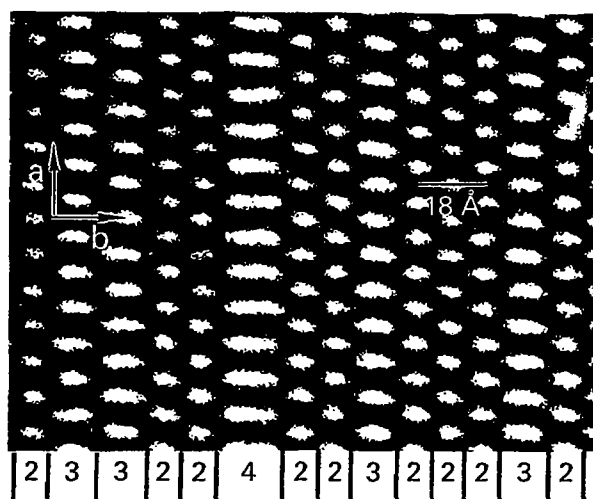



FIGURA 18.28 Imagem METAR de um inossilicato desordenado com cadeias de larguras variáveis alinhadas perpendicularmente ao plano da fotografia. As regiões pretas representam as cadeias e os pontos brancos representam as regiões de baixa densidade de elétrons entre as cadeias. Os números 2, 3 e 4 referem-se às cadeias duplas, triplas e quádruplas respectivamente. O precursor deste material silicático foi um anfibólio com apenas cadeias duplas. (De Busek, P.R. and Veblen, D.R., 1978. Trace elements, crystal defects and high resolution microscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42:669-78; ver também Busek, P.R. 1983. Electron Microscopy of minerals. *American Scientist* 71:175-85.) Compare esta ilustração com a Fig. 10.10.

Estes novos tipos de estruturas ordenadas foram encontrados em um intercrescimento fino com antofilita e são considerados produtos de alteração (e hidratação) de baixa temperatura de enstatita e antofilita. Eles parecem ser estágios intermediários do desenvolvimento estrutural entre piroxênios (minerais anidros de alta temperatura) e filossilicatos (minerais hidratados de baixa temperatura; ver também a Fig. 18.43). Muitos dos produtos de reação intermediários, entretanto, resultam em estruturas desordenadas em vez de ordenadas. A Fig. 18.28 é um exemplo de um intercrescimento aleatório de cadeias com larguras duplas, triplas e quádruplas em um material cujo precursor foi um anfibólio, somente com cadeias de largura dupla antes da alteração. Reações no estado sólido, possivelmente resultantes de metamorfismo de baixa temperatura, facilitaram a construção das cadeias largas.

Filossilicatos

Como sugere o nome deste importante grupo (da palavra grega *phyllon* que significa *folha*), a maioria dos seus muitos membros tem hábito foliado ou lamelar e uma clivagem proeminente. Eles têm geralmente baixa dureza e baixa densidade relativa e podem ter flexibilidade ou mesmo elasticidade das lamelas de clivagem. Todas estas peculiaridades características decorrem da predominância na estrutura de folhas de tetraedros SiO_4 que se estendem infinitamente. Nesta folha (ver Fig. 18.3), três dos quatro oxigênios em cada tetraedro de SiO_4 são compartilhados com os tetraedros vizinhos, originando uma razão Si:O = 2:5. Cada folha, se não distorcida, tem simetria hexagonal.

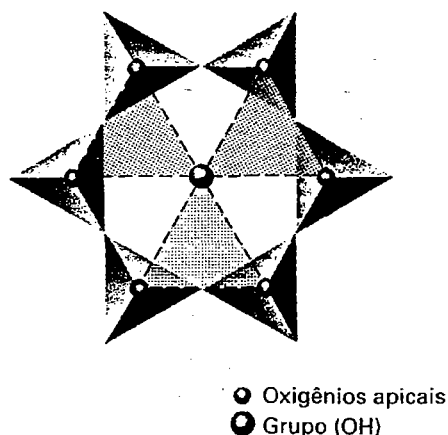



FIGURA 18.29 Anel hexagonal não distorcido em uma folha de Si_2O_5, mostrando a localização dos oxigênios apicais e do grupo (OH). Na estrutura ideal de uma folha, o tamanho dos triângulos (evidenciados pelo sombreamento) é o mesmo das faces triangulares dos octaedros XO_6.

A maioria dos membros dos filossilicatos são hidratados, com o grupo (OH) localizado no centro dos anéis hexagonais formados pelos tetraedros, na mesma altura do oxigênio apical não compartilhado nos tetraedros SiO_4 (ver Fig. 18.29). Quando íons externos à folha Si_2O_5 são ligados à folha, eles são coordenados a dois oxigênios e um OH, como mostra a Fig. 18.29. O tamanho do triângulo entre dois oxigênios e um (OH) é muito próximo (mas não idêntico, ver a página 491) à face triangular de um octaedro XO_6 (onde X é geralmente Mg ou Al). Isto significa que é possível ligar a uma rede regular de oxigênios apicais e grupos (OH) de composição $(Si_2O_5OH)^{-3}$, uma camada de octaedros regulares na qual cada octaedro é inclinado sobre um dos seus lados triangulares (Fig. 18.30). A união destas folhas tetraédricas e octaédricas dá origem à geometria geral das estruturas acamadadas do tipo *lizardita* e *caulinita* (Fig. 18.31a).

Os cátions na folha octaédrica podem ser bivalentes ou trivalentes. Quando os cátions são bivalentes, por exemplo, Mg e Fe^{+2}, a folha terá a geometria da brucita (Fig. 16.7), na qual todos os sítios catiônicos são ocupados. Neste tipo

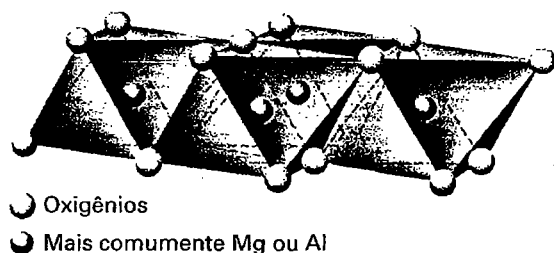



FIGURA 18.30 Folha octaédrica de XO_6 de extensão infinita. Todos os octaedros posicionam-se nas faces triangulares.

de folha, são originadas seis ligações do íon Mg^{+2}, cada uma com v.e. $= \frac{2}{6} = \frac{1}{3}$. Três destas ligações irradiam de cada oxigênio, ou grupo (OH), neutralizando, assim, metade da carga dos oxigênios e a carga total dos grupos (OH). A folha na qual cada oxigênio ou grupo (OH) é cercado por três cátions, como na estrutura da brucita, $Mg(OH)_2$, é chamada de *trioctaédrica*. Quando os cátions da folha octaédrica são trivalentes, o balanço de carga é mantido quando um de cada três sítios catiônicos não é ocupado (ver Fig. 18.31b). Este é o caso da estrutura da gibbsita, $Al(OH)_3$, e do coríndon (Fig. 16.2; ver a página 397). Este tipo de estrutura de folha na qual cada oxigênio ou grupo (OH) é cercado somente por dois cátions é chamada de *dioctaédrica*. Com base na química e na geometria das folhas octaédricas, os filossilicatos são divididos em dois grupos principais: *trioctaédricos* e *dioctaédricos*. (Ver as várias animações interativas de empilhamento no módulo I do CD-ROM intitulado "Architecture of Layer Silicates".)

As geometrias de uma folha Si_2O_5 média e uma folha de octaedros XO_6 geralmente são compatíveis, de maneira que uma possa ser ligada na outra. Em termos das composições químicas das folhas octaédricas e tetraédricas, a brucita, $Mg(OH)_2$, consiste em dois planos (OH) entre os quais o Mg é coordenado no octaedro. Estes são simbolicamente representados como $Mg_3\frac{(OH)_3}{(OH)_3}$. Se dois dos grupos (OH) em um dos lados da folha brucita são substituídos por dois oxigênios apicais de uma folha Si_2O_5, resulta em $Mg_3\frac{Si_2O_5(OH)}{(OH)_3}$. Isto significa que o lado da folha rico em $(OH)_3$ não incorpora uma folha Si_2O_5, como apresentado na Fig. 18.31a. Esta é conhecida como estrutura da *lizardita*, $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$. A estrutura equivalente, com folha dioctaédrica é a da *caulinita*, $Al_2Si_2O_5(OH)_4$. Resumindo, as estruturas da antigorita e da caulinita são formadas por uma folha tetraédrica ("*t*") e uma folha octaédrica("*o*"), formando folhas *t-o* (ver Fig. 18.34). Estas folhas *t-o* são eletricamente neutras e ligam-se umas às outras por forças de van der Waals. Nas estruturas da lizardita e da caulinita, somente um lado da folha octaédrica é coordenado com a folha tetraédrica. Entretanto, outros membros do grupo dos filossilicatos são originados pela junção das folhas tetraédricas nos dois lados da folha *o*. Isto origina camadas do tipo *t-o-t* (Fig. 18.32), como no *talco*, $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$, e *pirofilita*, $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$. Iniciando com a brucita, $Mg_3\frac{(OH)_3}{(OH)_3}$, e substituindo dois grupos (OH) nos planos (OH) superior e inferior por dois oxigênios da folha Si_2O_5, resulta em $Mg_3\frac{Si_2O_5(OH)}{Si_2O_5(OH)}$ ou $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$, talco. Do mesmo modo, a gibbsita, $Al_2\frac{(OH)_3}{(OH)_3}$, resultará em $Al_2\frac{Si_2O_5(OH)}{Si_2O_5(OH)}$ pela substituição de dois dos três grupos (OH) nos planos (OH) por oxigênios da folha Si_2O_5. Isto origina a pirofilita,

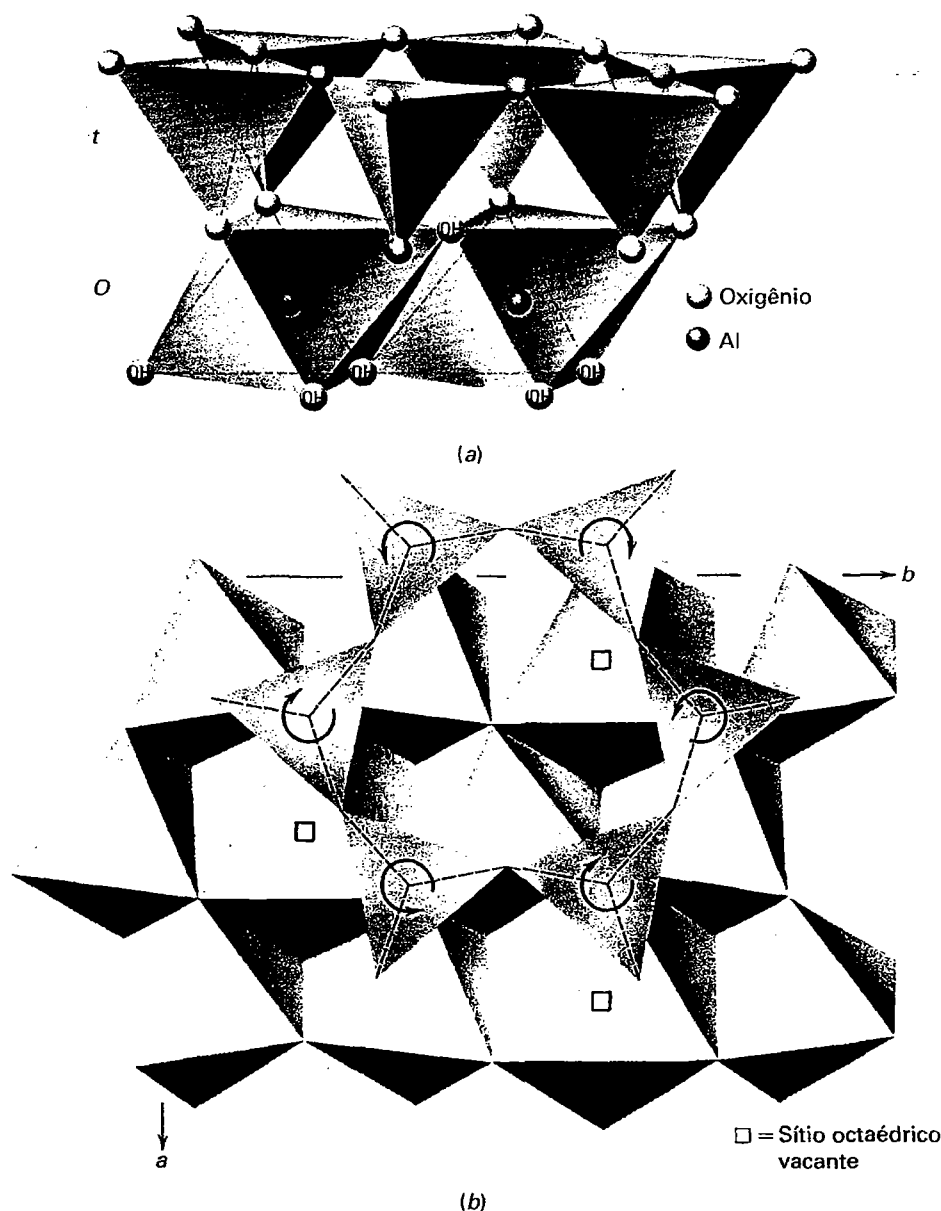



FIGURA 18.31 (a) Esboço diagramático da estrutura da caulinita com a folha tetraédrica ligada de um lado com a folha octaédrica. (De Grim, R.E. 1968. *Clay Mineralogy*. McGraw-Hill Book Co. New York). (b) Vista em planta da estrutura da moscovita na qual as dimensões gerais da folha octaédrica são um pouco menores do que as de uma folha tetraédrica idealizada. Para acomodar este pequeno desajuste, os tetraedros SiO_4 na folha tetraédrica são rotacionados (em direções opostas como mostram as setas) sobre os eixos perpendiculares à folha. Isto modifica a forma dos anéis tetraédricos de seis membros de hexagonal para trigonal. Os octaedros marcados com um quadrado são vacantes (ver a discussão de micas dioctaédricas). (De Bailey, S.W.1984. Crystal structure of the true micas. *Micas. Reviews in Mineralogy* 13:13-60, Mineralogical Society of America, Washington, D.C., EUA.)

$Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$ (ver Figs. 18.32 e 18.34). As camadas *t-o-t* são eletricamente neutras e formam unidades estruturais estáveis que são unidas umas às outras por ligações do tipo forças de van der Waals. Como estas ligações são muito fracas, estas estruturas têm excelente clivagem, facilidade de deslizamento e tato untuoso, como apresentado pelos minerais talco e pirofilita.

Outras estruturas de filossilicatos são desenvolvidas quando o Si é substituído parcialmente por Al nos sítios tetraédricos das folhas Si_2O_5. Como o Al é trivalente, enquanto o Si é tetravalente, cada substituição deste tipo gera uma carga elétrica livre na superfície da folha *t-o-t*. Se um Al é substituído em cada quatro Si, é produzida uma carga de magnitude significativa para ligar cátions univalentes (*cátions intercamada*), em coordenação regular 12 com as camadas *t-o-t* (ver Fig. 18.34). Em virtude destas ligações *t-o-t*-cátion interlamelar, a estrutura é unida mais firmemente, a facilidade de deslizar é diminuída, a dureza é aumentada e o tato untuoso é perdido. As estruturas minerais resultantes são as das *micas* verdadeiras (ver Figs. 18.31b, 18.33 e 18.34). No grupo das micas trioctaédricas, o cátion interlamelar univalente é o K^+. No grupo dioctaédrico, o cátion pode ser o K^+, como na moscovita, ou o Na^+, como na paragonita. Nas micas, *um* dos alumínios pertence à folha tetraédrica e as fórmulas são escritas em conformidade. Assim,

Trioctaédricas	$KMg_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$	Flogopita
Dioctaédricas	$KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$	Moscovita

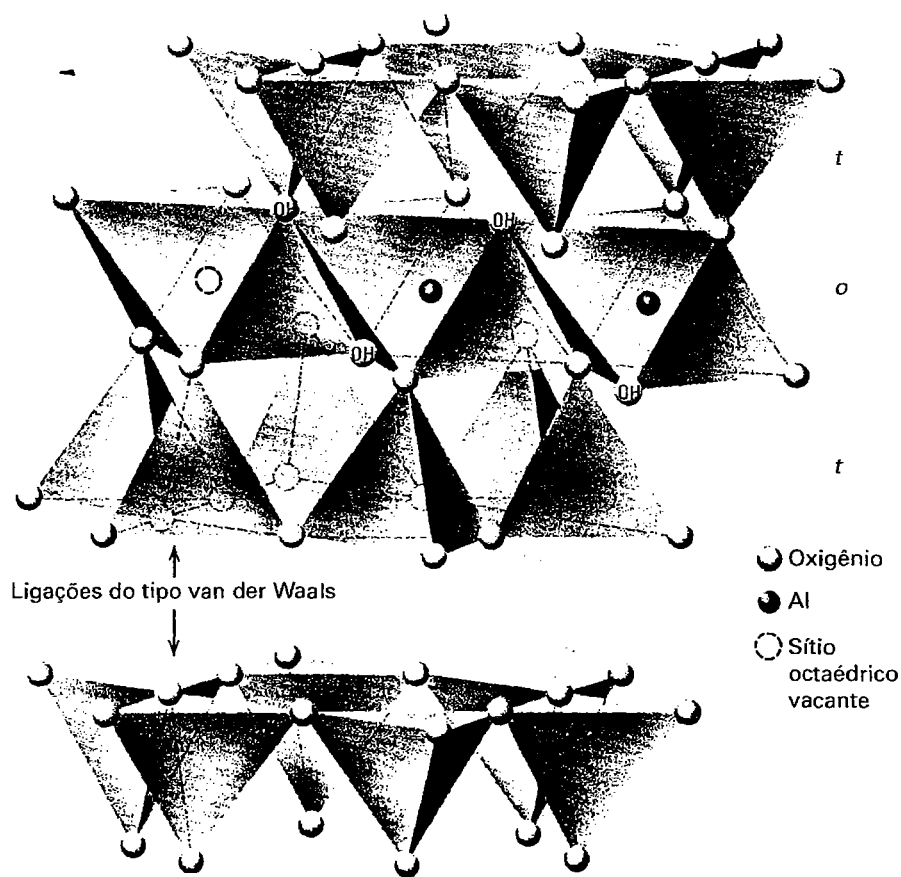



FIGURA 18.32 Esboço diagramático das camadas tipo *t–o–t* como na pirofilita (segundo Grim, 1968).

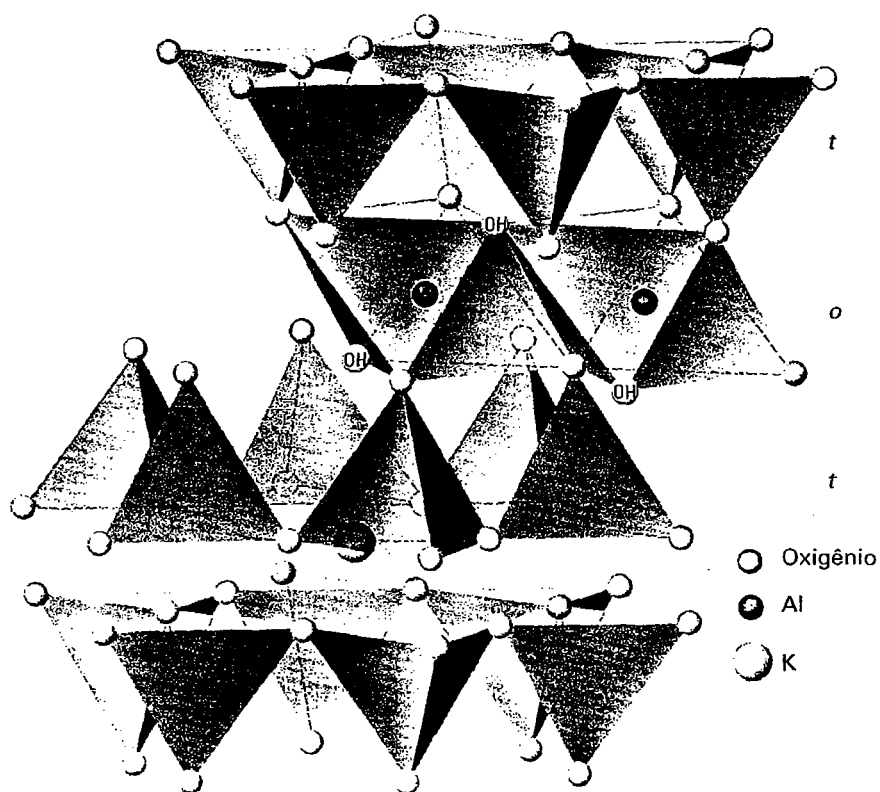



FIGURA 18.33 Representação diagramática da estrutura da moscovita (conforme Grim, 1968).

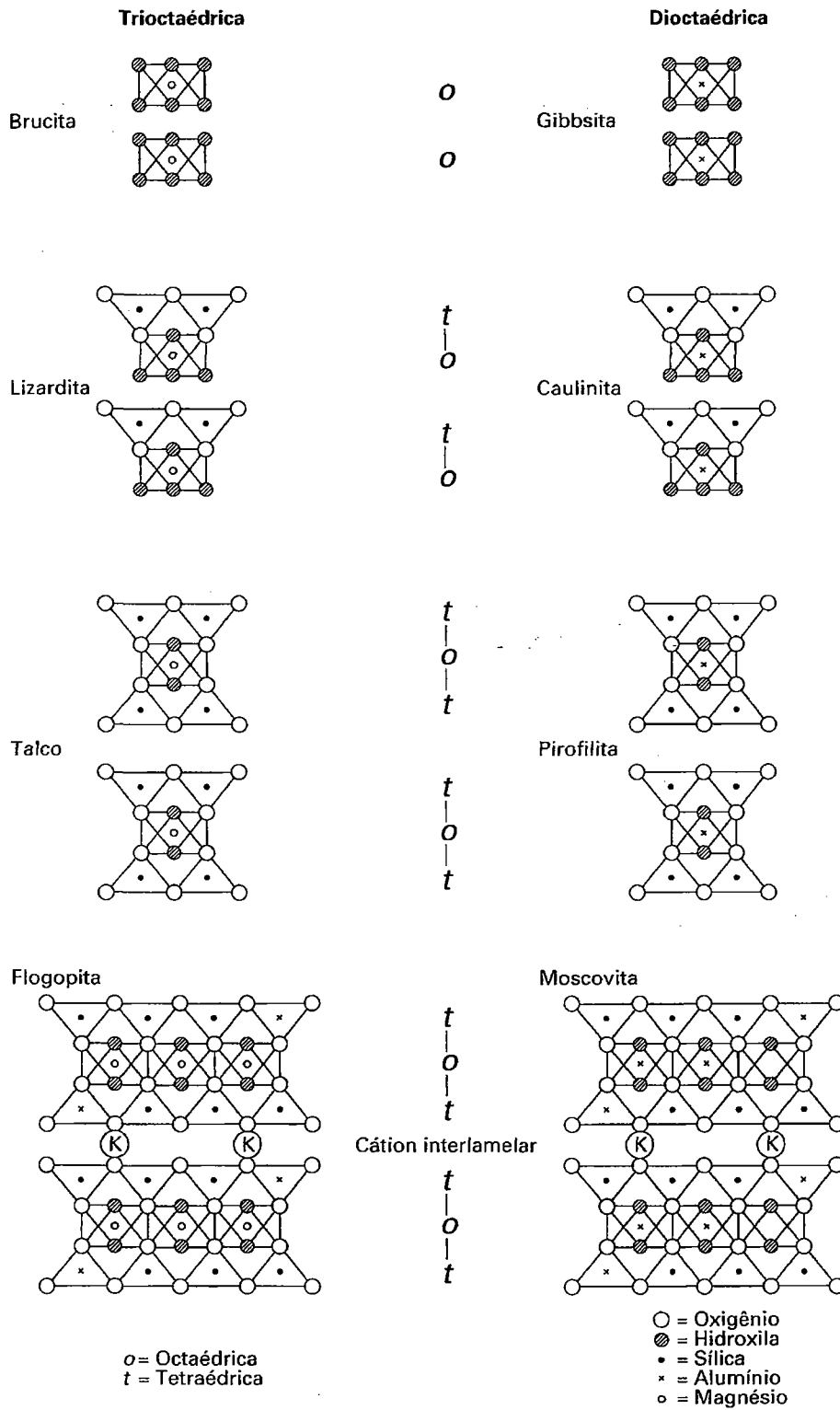



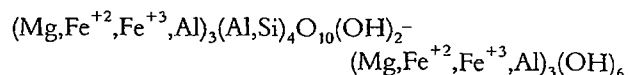
FIGURA 18.34 Desenvolvimento esquemático de algumas das estruturas dos filossilicatos (comparar com a Fig. 19.65).

Se metade do Si dos sítios tetraédricos das folhas Si_2O_5 é substituída pelo Al, duas cargas por camada *t-o-t* tornam-se disponíveis para ligar um cátion interlamelar. Íons como o Ca^{+2}, e, em menor extensão o Ba^{+2}, podem ocupar a posição entre duas camadas na estrutura das micas (ver Fig. 19.65). Os cátions interlamelares são presos por fortes ligações iônicas e a qualidade da clivagem diminui, a dureza aumenta, a flexibilidade das lamelas é quase perdida e a densidade aumenta. Os minerais resultantes são as *micas frágeis*, exemplificadas por

Trioctaédricas	$CaMg_3(Al_2Si_2O_{10})(OH)_2$	Clintonita
Dioctaédricas	$CaAl_2(Al_2Si_2O_{10})(OH)_2$	Margarita

Pouca solução sólida ocorre entre os membros dos grupos dioctaédricos e trioctaédricos, embora possa ocorrer extensa e completa substituição iônica de Fe^{+2} por Mg, de Fe^{+3} por Al e de Ca por Na nos sítios apropriados. Ba pode substituir o K, Cr pode substituir o Al e F pode substituir o OH de forma limitada. Mn, Ti e Cs são constituintes raros de algumas micas. As micas litiníferas são estruturalmente diferentes da moscovita e da biotita por causa do menor tamanho do íon lítio.

Membros adicionais do grupo dos filossilicatos podem ser derivados. O importante grupo das cloritas pode ser visto como constituído por duas folhas de talco (ou pirofilita) separadas por uma folha octaédrica do tipo brucita (ou gibbsita) (ver Figs. 18.35 e 19.65). Isto leva a uma fórmula como $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2{\cdot}Mg_3(OH)_6$. Entretanto, na maioria das cloritas, o Al, o Fe^{+2} e o Fe^{+3} substituem o Mg nos sítios octaédricos tanto nas folhas do tipo talco como brucita e o Al substitui o Si nos sítios tetraédricos. Uma fórmula mais geral de clorita pode ser

$$(Mg,Fe^{+2},Fe^{+3},Al)_3(Al,Si)_4O_{10}(OH)_2\text{-}(Mg,Fe^{+2},Fe^{+3},Al)_3(OH)_6$$

Os vários membros do grupo da clorita diferem entre si na quantidade de substituições e na maneira pela qual as sucessi-

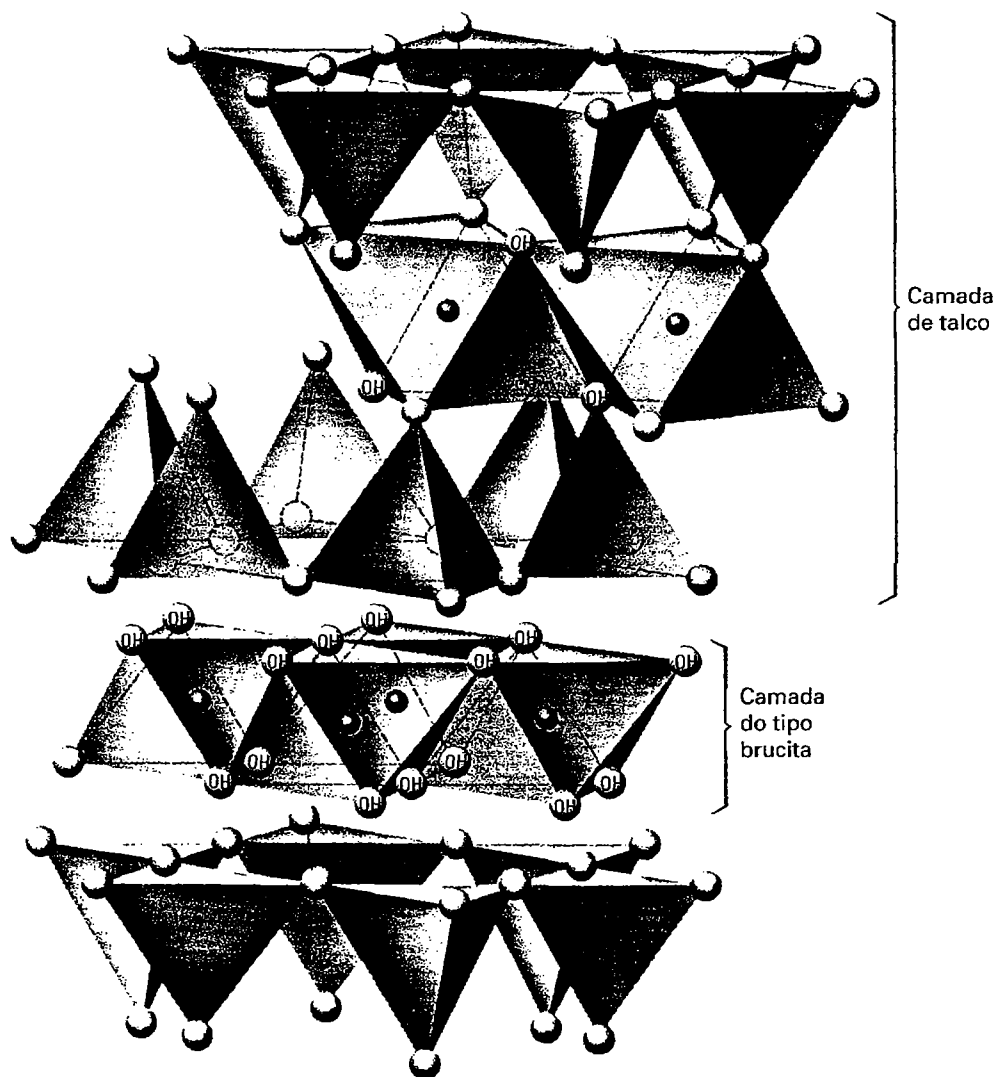



FIGURA 18.35 Representação diagramática da estrutura da clorita (conforme Grim, 1968).

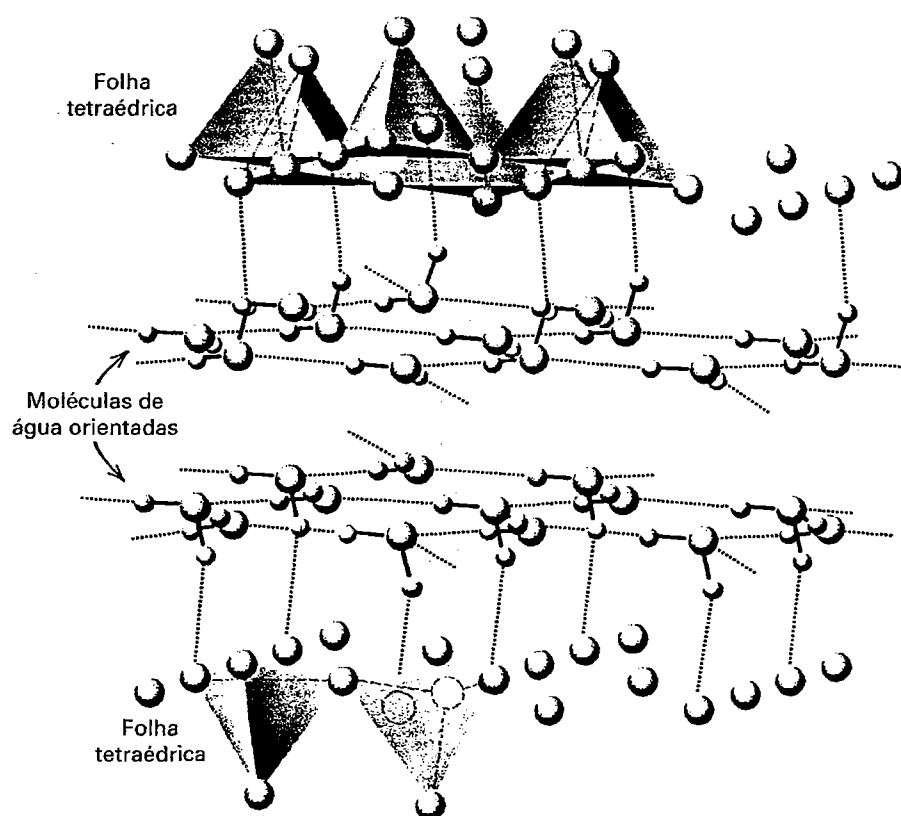



FIGURA 18.36 Representação diagramática da estrutura da vermiculita, mostrando as camadas de água (conforme Grim, 1968).

vas camadas octaédricas e tetraédricas são empilhadas ao longo do eixo *c*.

A *vermiculita* pode ser derivada da estrutura do talco pela interlaminação de moléculas camadas de água em folhas definidas de 4,98Å de espessura, que é aproximadamente a espessura de duas moléculas de água (ver Fig. 18.36). Um exemplo de uma fórmula específica de vermiculita pode ser $Mg_3(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2{\cdot}4{,}5H_2O[Mg]_{0,35}$, na qual [Mg] representa os íons trocáveis na estrutura. A presença de íons trocáveis localizados entre camadas de moléculas de H_2O, e a capacidade da estrutura de reter quantidades variáveis de H_2O são de grande importância para a agricultura. Quando a estrutura da vermiculita é saturada com H_2O, o espaçamento basal é de aproximadamente 14,8Å. Esta água pode ser gradualmente extraída como é mostrado pela sequência de colapso descontínua ao longo do eixo *c*, levando a um espaçamento basal de 9,0Å para a vermiculita sem água interlamelar. A estrutura do grupo da *esmectita* é derivada da estrutura da pirofilita pela inserção de folhas de moléculas de água contendo cátions trocáveis entre as camadas *t-o-t* da pirofilita, levando a uma estrutura que é essencialmente idêntica à da vermiculita. Os membros dos grupos da vermiculita e da montmorillonita exibem uma capacidade incomparável de expansão quando umidecidos, por causa da sua capacidade de incorporar grande quantidade de água interlamelar (ver também Quadro 19.3).

Se ocorrer alguma substituição aleatória ocasional de silício por alumínio nos sítios tetraédricos das folhas de pirofilita, poderá não haver carga suficiente na camada *t-o-t* para produzir uma estrutura ordenada de mica com todos os sítios de cátions interlamelares possíveis preenchidos. Localmente, entretanto, sítios catiônicos ocasionais podem ser ocupados, gerando propriedades intermediárias entre as dos argilominerais e das micas. A introdução de alguma quantidade de água molecular pode complicar ainda mais este quadro. Minerais ricos em K deste tipo, intermediários entre argilominerais do tipo montmorillonita e micas verdadeiras, são chamados de micas *deficientes em álcalis*, das quais a *illita* é um exemplo.

Foi sugerida a ocorrência de um bom ajuste geométrico entre a folha octaédrica brucítica e a folha tetraédrica Si_2O_5 (ver Figs. 18.34 e 19.65). Observações em detalhe, entretanto, mostram que existe um considerável desajuste entre a folha brucítica e a folha tetraédrica Si_2O_5 não deformada com anéis hexagonais. O desajuste deve-se ao fato das arestas do octaedro $Mg(OH)_6$ na folha brucítica serem um pouco maiores que as distâncias entre os oxigênios apicais na folha Si_2O_5 ou $(Si,Al)_2O_5$. Isto significa que a geometria mostrada na Fig. 18.29 é uma simplificação exagerada. No caso das *serpentinas*, a *antigorita* e o *crisotilo*, ambos $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$, este desajuste é compensado por um arqueamento (alongamento da distância entre os oxigênios apicais) da camada tetraédrica para propiciar um ajuste melhor com a folha octaédrica bru-

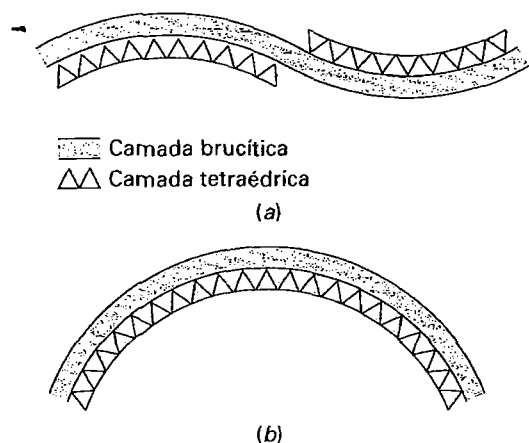



FIGURA 18.37 (a) Representação diagramática da estrutura da antigorita vista ao longo do eixo *b*, mostrando as folhas curvas *t* e *o*. (b) representação altamente esquemática da possível curvatura na estrutura do crisotilo.

FIGURA 18.38 Fotomicrografia eletrônica mostrando as fibras tubulares do crisotilo de Globe, Arizona (EUA). Aumento 35.000x. (De Hagy,B. and Gaust, G.T. 1956. Serpentines: Natural mixtures of crysotile and antigorite. *American Mineralogist* 41:817-38.)

cítica adjacente (ver a Fig. 18.37). Na variedade *antigorita*, o arqueamento não é contínuo, mas ocorre como corrugações. Na variedade fibrosa, *crisotilo*, o desajuste é resolvido por um arqueamento contínuo da estrutura formando tubos cilíndricos (ver Figs. 18.38 e 18.39). Estas micrografias eletrônicas de alta resolução revelam a existência de estruturas do tipo tubo nas camadas que ocorrem nas folhas paralelas no grupo da caulinita.

De modo a unir as folhas *t* às camadas brucíticas *o*, ou a uma sequência *o-t* para produzir camadas do tipo *t-o* ou *t-o-t*, a folha octaédrica é escalonada em relação às folhas tetraédricas (ver qualquer ilustração de filossilicatos). Este escalona-

FIGURA 18.39 Imagem METAR de um intercrescimento de estruturas planas e enroladas na serpentina. A serpentina plana (S) é vista nas terminações dos rolos de crisoltilo. O talco (T) está interacamadado com a serpentina plana, lizardita. Os dois tipos de serpentina são formados sobre grãos de anfibólio (Amph). (De Veblen, D.R. and Buseck, P.R. 1979. Serpentine minerals: Intergrowths and new combination structures. *Science* 206:1398-1400; copyright© 1979 por AAAS. Ver também Buseck, P.R., 1983. Electron microscopy of minerals. *American Scientist* 71:175-85.)

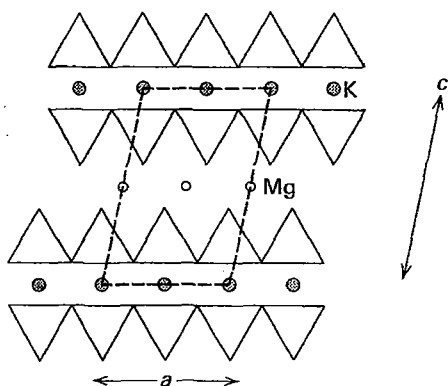



FIGURA 18.40 Projeção esquemática ao longo do eixo *b* da estrutura da mica. Observe o deslocamento relativo entre folhas *t* e *o*. A cela unitária está delineada pelas linhas tracejadas.

mento reduz a simetria da estrutura geral para monoclínica (ver Fig 18.40), mesmo que as folhas tetraédricas contenham cavidades hexagonais. A maioria dos filossilicatos, portanto, têm estruturas monoclínicas, alguns são triclínicos e poucos são ortorrômbicos ou trigonais.

Por causa da simetria hexagonal a trigonal no grupo (OH) nas folhas tetraédricas $Si_2O_5(OH)$, existem três direções alternativas (ver Fig. 18.41) nas quais as camadas $Si_2O_5(OH)$ podem ser empilhadas. Estas três direções podem ser representadas por três vetores (1, 2 e 3, e direções negativas $\bar{1}, \bar{2}$ e $\bar{3}$) a 120° entre si. Se o empilhamento das folhas $Si_2O_5(OH)$ sempre se der na mesma direção (ver Fig. 18.41b e Capítulo 12 "Politipismo" e módulo I do CD-ROM para as várias sequências de politipos de empilhamento sob o título "Polytypism"), a estrutura resultante terá simetria monoclínica, com grupo espacial $C2/m$, chamada de *politipo* 1*M* (*M* = monoclínico) com sequência de empilhamento [1]. Se a sequência de empilhamento das folhas $Si_2O_5(OH)$ for formada pela alternância das direções 1 e $\bar{1}$ (em direções opostas ao longo do mesmo vetor), a estrutura resultante será ortorrômbica com grupo espacial $Ccm2_1$. Esta sequência de empilhamento pode ser expressa como [1$\bar{1}$] e o politipo é chamado 2O (O = ortorrômbico). Se a sequência de empilhamento consistir em dois vetores a 60° entre si, ou seja [1$\bar{2}$], outro politipo monoclínico é originado, chamado de $2M_1$ com grupo espacial $C2/c$ (ver Fig. 18.41c). Quando os três vetores aparecem como em [1 2 3], surge o politipo trigonal 3*T* (*T* = trigonal) que é compatível com qualquer dos

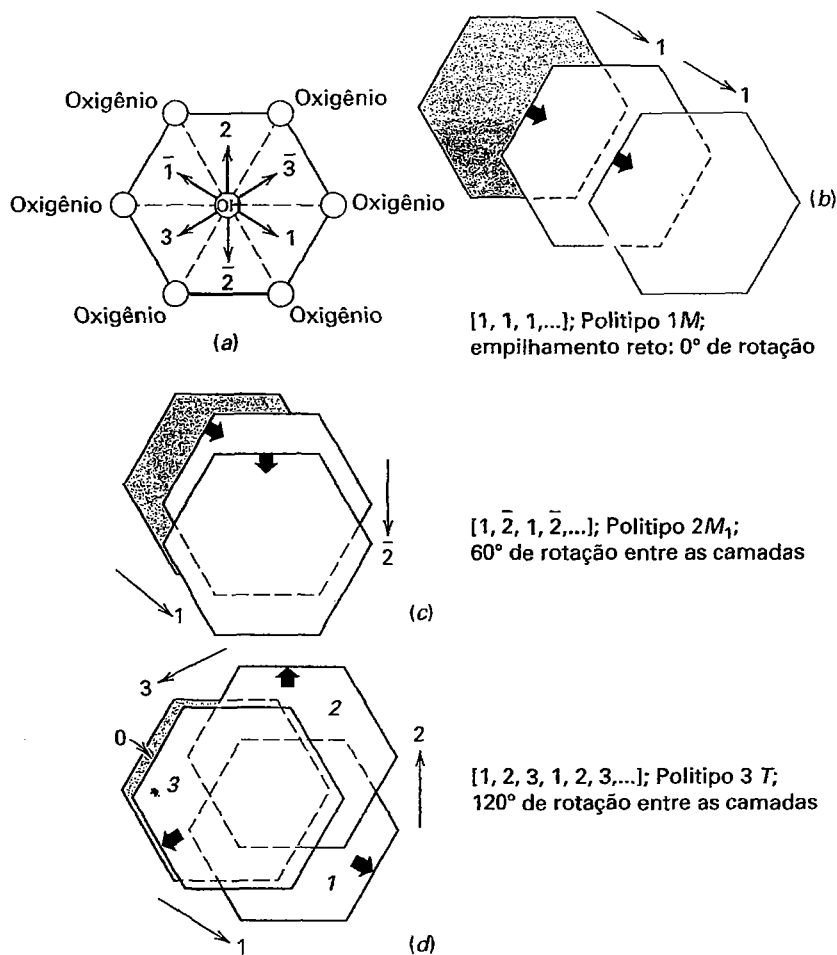



FIGURA 18.41 Ilustração esquemática de alguns polimorfos de empilhamento (*politipos*) possíveis nas micas. (a) Três direções vetoriais das possíveis localizações do grupo (OH) em uma folha $Si_2O_5(OH)$, que é emplilhada acima e abaixo do anel hexagonal apresentado. (b) Empilhamento das folhas $Si_2O_5(OH)$ na mesma direção. (c) Empilhamento em duas direções a 60° uma da outra. (d) Empilhamento em três direções a 120° entre si. Aqui, a folha *3* deve ficar diretamente acima da folha *o*, mas está levemente deslocada por finalidades ilustrativas.

dois grupos espaciais enantiomórficos $P3_112$ ou $P3_212$. Outras sequências de empilhamento são possíveis, mas a maioria das micas que geralmente apresentam *politipismo* pertencem aos politipos $1M$ ($C2/m$), $2M_1$ ($C2/c$) ou $3T(P3_112)$. Politipismo (ver também página 300) é encontrado em muitas camadas de silicatos, entre eles as serpentinas, as micas e as cloritas. A Figura 18.42a ilustra dois politipos diferentes da serpentina de estrutura plana, e a Fig. 18.42b mostra dois politipos diferentes das micas.

A importância dos filossilicatos está em parte no fato de que os produtos do intemperismo das rochas, e, portanto os constituintes dos solos, são na maioria pertencentes a este grupo estrutural. A liberação e a retenção de nutrientes das plantas, o armazenamento de água no solo das estações úmidas para as secas, e a acessibilidade do solo aos gases atmosféricos e organismos dependem em grande parte das propriedades dos filossilicatos.

Geologicamente, os filossilicatos têm grande significado. As micas são minerais primários de xistos e têm ampla ocorrência nas rochas ígneas. Elas são formadas em temperaturas mais baixas que os anfibólios ou piroxênios e frequentemente ocorrem substituindo minerais primários por alteração hidrotermal. As mudanças químicas e as transformações estruturais que ocorrem nestas reações de alteração são complexas. A Figura 18.43 é uma representação esquemática dos vários caminhos de reações que um piroxênio de alta temperatura (de origem ígnea) percorre durante as reações de baixa temperatura (tais como as alterações por soluções hidrotermais). Os produtos finais de mais baixa temperatura, situados no extremo direito da figura, são filossilicatos. Os produtos da reação intermediários são principalmente anfibólios, mas também aparecem vários piribólios (ver Figs. 18.26 e 18.27 e os textos relacionados). A Fig. 18.44 apresenta duas imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (METAR) de piroxênios ígneos

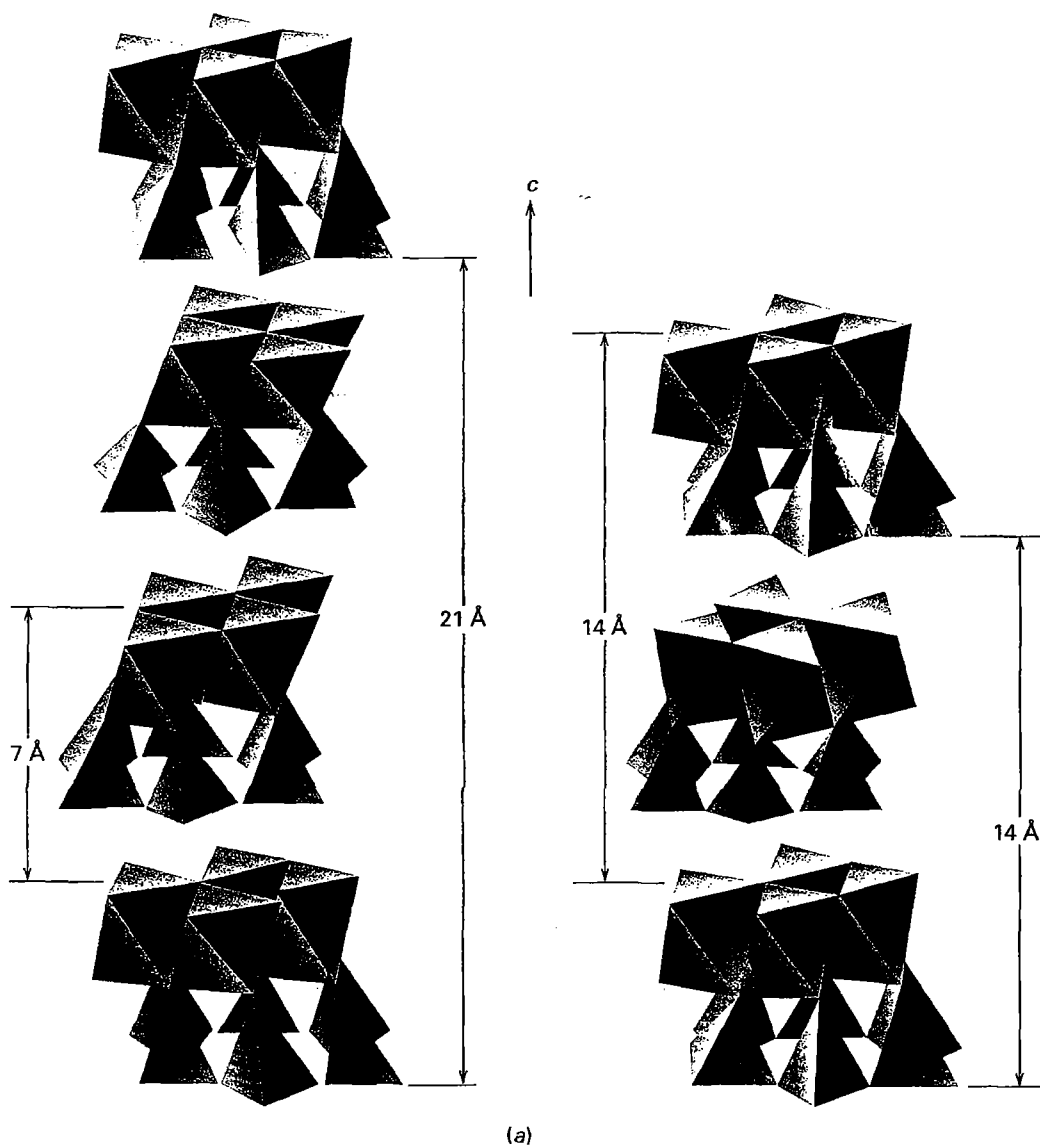



FIGURA 18.42 (a) Dois politipos diferentes (empilhamento diferente das folhas *t-o* ao longo do eixo cristalográfico *c* de serpentina plana.

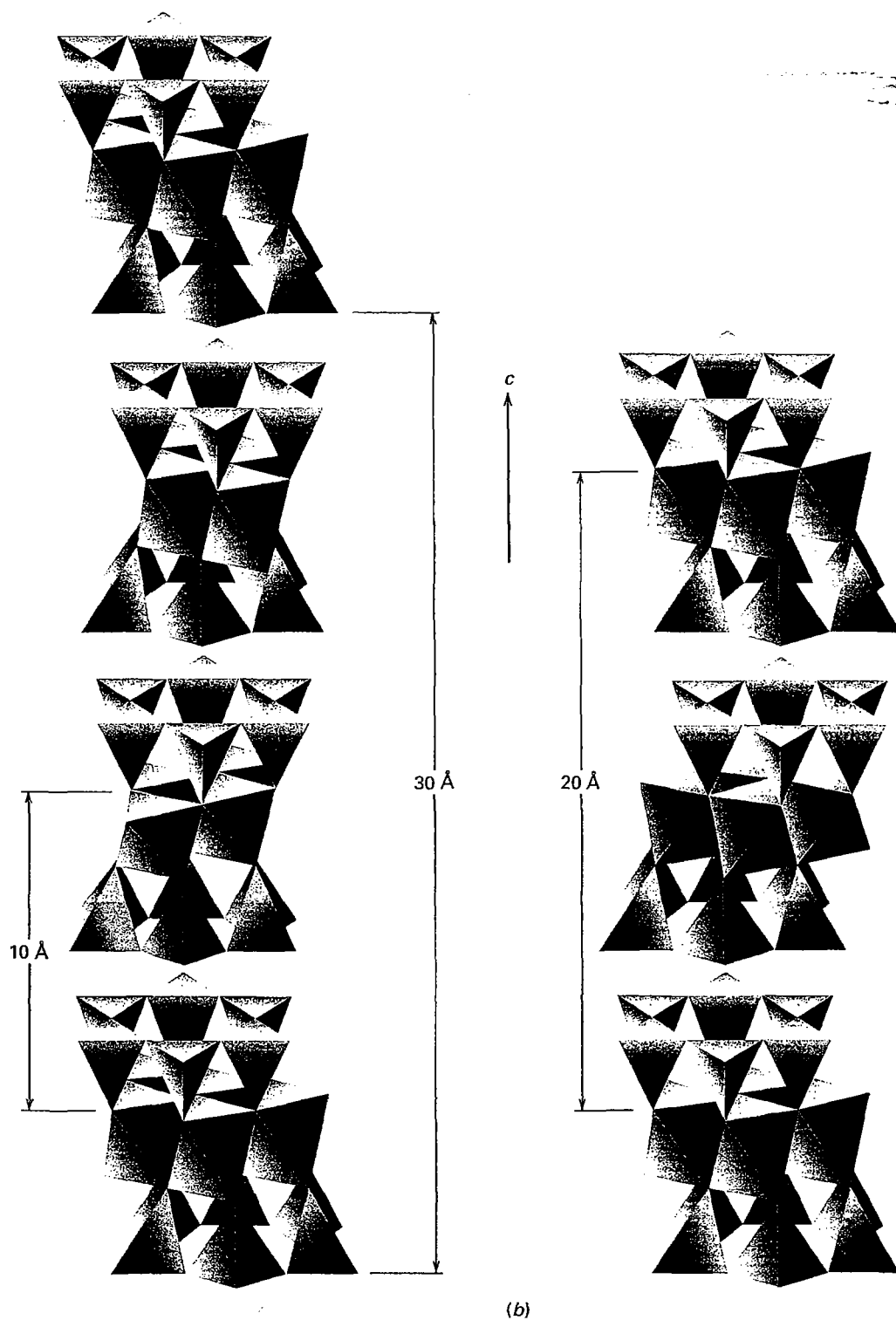



FIGURA 18.42 (*continuação*) (b) Dois diferentes politipos de mica. (a e b de Bailey, S. W. 1988. X-ray diffraction identification of the polytypes of mica, serpentine, and chlorite. *Clays and Clay Minerals* 36: 193–213.)

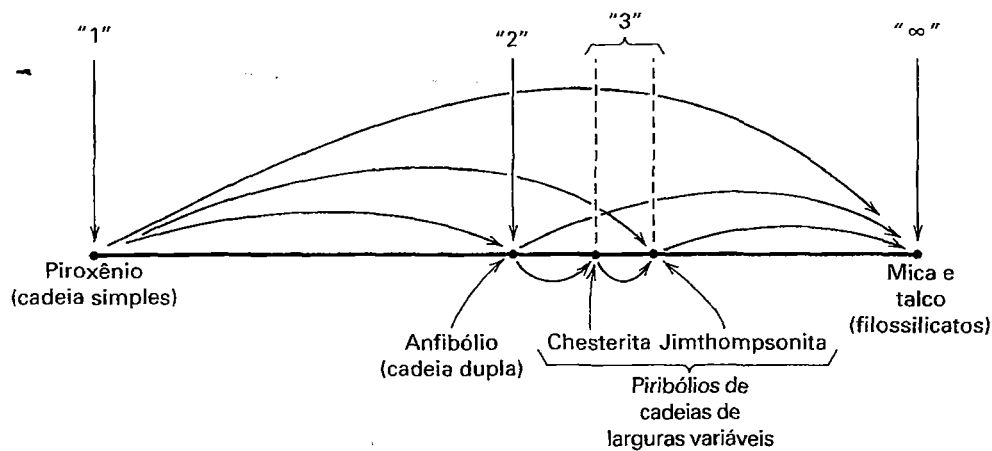



FIGURA 18.43 *As várias trajetórias possíveis da reação que conduzem um piroxênio de alta temperatura a um filossilicato de mais baixa temperatura.* Chesterita e jimthompsonita são piribólios. "1", "2" e "3" referem-se a largura da cadeia: "1" nos piroxênios. "2" nos anfibólios e "3" nos biopiribólios com larguras de cadeias variáveis; "∞" significa largura de cadeia infinita, resultando em folhas (ver também as Figs. 18.26 e 18.27). (De Veblen, D.R. and Buseck, P.R. 1981. Hydrous pyriboles and sheet silicates in pyroxenes and uralites: Intergrowth microstructures and reaction mechanisms. *American Mineralogist* 66:1107-1134.)

do *sill* de Palisades, Nova Jersey, EUA. A Fig. 18.44a mostra a presença de um piribólio de cadeia tripla entre um grão relicto (não alterado) de augita e um filossilicato cuja estrutura é principalmente a do talco. O material que corresponde ao piribólio parece ser um produto intermediário na sequência da reação: piroxênio → silicato de cadeia tripla → talco (ver Fig. 18.43). Na Fig. 18.44b o talco parece ter substituído diretamente o ortopiroxênio ao longo de uma fratura.

Tectossilicatos

Aproximadamente 64% da crosta rochosa terrestre são constituídos por minerais formados por uma rede tridimensional de tetraedros de SiO_4 ligados entre si (ver Fig. 18.1). Estes minerais pertencem à classe dos *tectossilicatos*, na qual todos os íons oxigênio de cada tetraedro são oxigênios do tipo ponte compartilhados com os tetraedros vizinhos. Isto resulta em

(a)

(b)

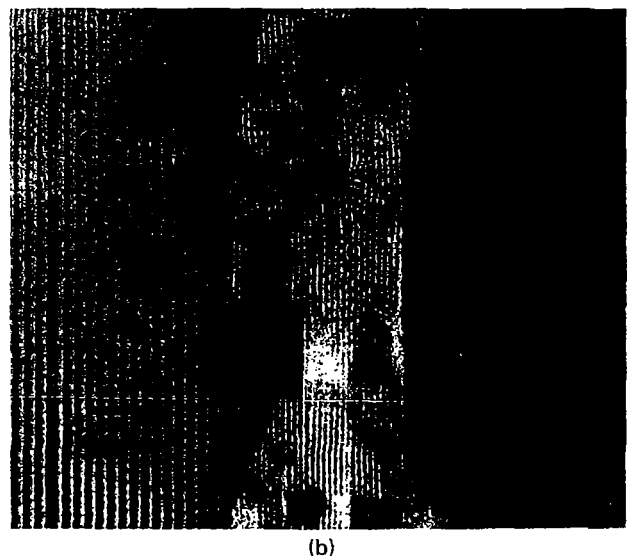
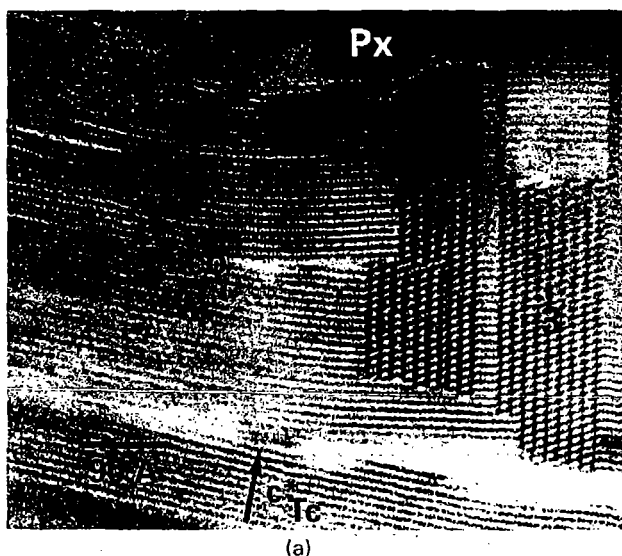



FIGURA 18.44 *Imagens METAR de piroxênios alterados. (a) Intercrescimento complexo de piroxênio de alta temperatura* (Px) e produtos de alteração de talco e silicatos de cadeia tripla ("3" = piribólio). (b) Substituição direta de ortopiroxênio original (Opx) por talco secundário ao longo de uma fratura. (De Veblen, D.R. and Buseck, P.R. 1981. Hydrous pyriboles and sheet silicates in pyroxene and uralites: Intergrowth microstructures and reaction mechanisms. *American Mineralogist* 66:1107-1134.)

TABELA 18.3 Polimorfos de SiO_2

Nome	Simetria	Grupo espacial	Densidade relativa	Índice de refração (médio)
Stishovita*	Tetragonal	$P4_2/mnm$	4,35	1,81
Coesita	Monoclínica	$C2/c$	3,01	1,59
α quartzo (baixa T)	Hexagonal	$P3_221$ (ou $P3_121$)	2,65	1,55
β quartzo (alta T)	Hexagonal	$P6_222$ (ou $P6_422$)	2,53	1,54
Keatita (sint.)	Tetragonal	$P4_12_12$ (ou $P4_32_12$)	2,50	1,52
α tridimita (baixa T)	Monoclínica ou Ortorrômbica	$C2/c$ (ou Cc) $C222_1$	2,26	1,47
β tridimita (alta T)	Hexagonal	$P6_3/mmc$	2,22	1,47
α cristobalita (baixa T)	Tetragonal	$P4_12_12$ (ou $P4_32_12$)	2,32	1,48
β cristobalita (alta)	Isométrica	$Fd3m$	2,20	1,48

*Único polimorfo com Si em coordenação octaédrica com oxigênio.

uma estrutura estável formada por ligações fortes, na qual a razão Si:O é 1:2 (Fig. 18.3).

Grupo SiO_2

Uma estrutura SiO_2 que não contenha outros cátions é eletricamente neutra. Existem pelo menos nove formas diferentes nas quais tal estrutura pode ser construída. Estas formas de arranjo geométrico correspondem aos nove polimorfos de SiO_2 conhecidos, um dos quais é sintético (ver Tabela 18.3). Cada um dos polimorfos tem seu próprio grupo espacial, dimensões de cela, características morfológicas e energia de retículo. A estabilidade de cada polimorfo é determinada fundamentalmente por considerações de energia: as formas de mais alta temperatura com maior energia de retículo possuem as estruturas mais expandidas que são refletidas na menor densidade relativa e menor índice de refração. Além dos nove polimorfos de SiO_2 existem duas substâncias relacionadas e essencialmente amorfas, a lechatelierita, um vidro de sílica de alta temperatura de composição variada e a opala, $SiO_2 \cdot nH_2O$, com uma estrutura ordenada localizada de esferas de sílica e um conteúdo variável de H_2O. Em baixas temperaturas em bacias sedimentares, a sílica amorfa (opala A) se transforma em quartzo α macrocristalino por meio de uma série de fases desordenadas intermediárias: opala A → opala CT (cristobalita-tridimita) → calcedônia → quartzo α (Heaney, 1994). Estas fases são amplamente distribuídas nas rochas geradoras de petróleo da Formação Monterey, na Califórnia, EUA.

Os principais polimorfos naturais de SiO_2 enquadram-se em três categorias estruturais: α *quartzo*, com a mais baixa simetria e a estrutura mais compacta; α *tridimita*, com maior simetria e estrutura mais aberta e α *cristobalita*, com a maior simetria e a estrutura mais expandida dos três polimorfos. Esses polimorfos relacionam-se entre si por transformações reconstrutivas, processo que requer considerável energia (ver página 295). A lentidão e os requisitos de energia das transformações reconstrutivas admitem a existência de fases metaestáveis por longos períodos de tempo. As temperaturas das inversões reconstrutivas variam amplamente, dependendo principalmente da taxa e da direção da mudança de temperatura. Cada um dos três tipos de estruturas mencionados previamente possui uma inversão alta-baixa T, como é mostrado pela existência de quartzo de alta T e quartzo de baixa T, tridimita de alta T e tridimita de baixa T e cristobalita de alta T e cristobalita de baixa T (ver Tabela 18.3). Estas transformações são deslocáveis. Elas acontecem *rápida e reversivelmente em uma temperatura de inversão* bastante constante e definida e podem se repetir inúmeras vezes sem que haja desintegração física do cristal. A inversão quase instantânea alta-baixa T ocorre com a liberação de uma quantidade bastante constante de energia, próxima da mesma temperatura, as inversões alta-baixa T acontecem com a absorção de energia (ver Tabela 18.4). As estruturas dos diversos polimorfos de SiO_2 estão ilustradas na Fig. 18.45 (ver Fig. 12.5 para as estruturas de quartzo de alta T e de baixa T).

TABELA 18.4 Temperaturas de inversão para transformações deslocáveis em alguns polimorfos SiO_2

Polimorfo de alta T	Mínima T de cristalização para forma estável a uma P de 1 atmosfera	Inversão para a forma de baixa T a P de 1 atmosfera
β cristobalita	1470°C	~268°C
β tridimita	870°C	~120°–140°C
β quartzo	574°C	573°C

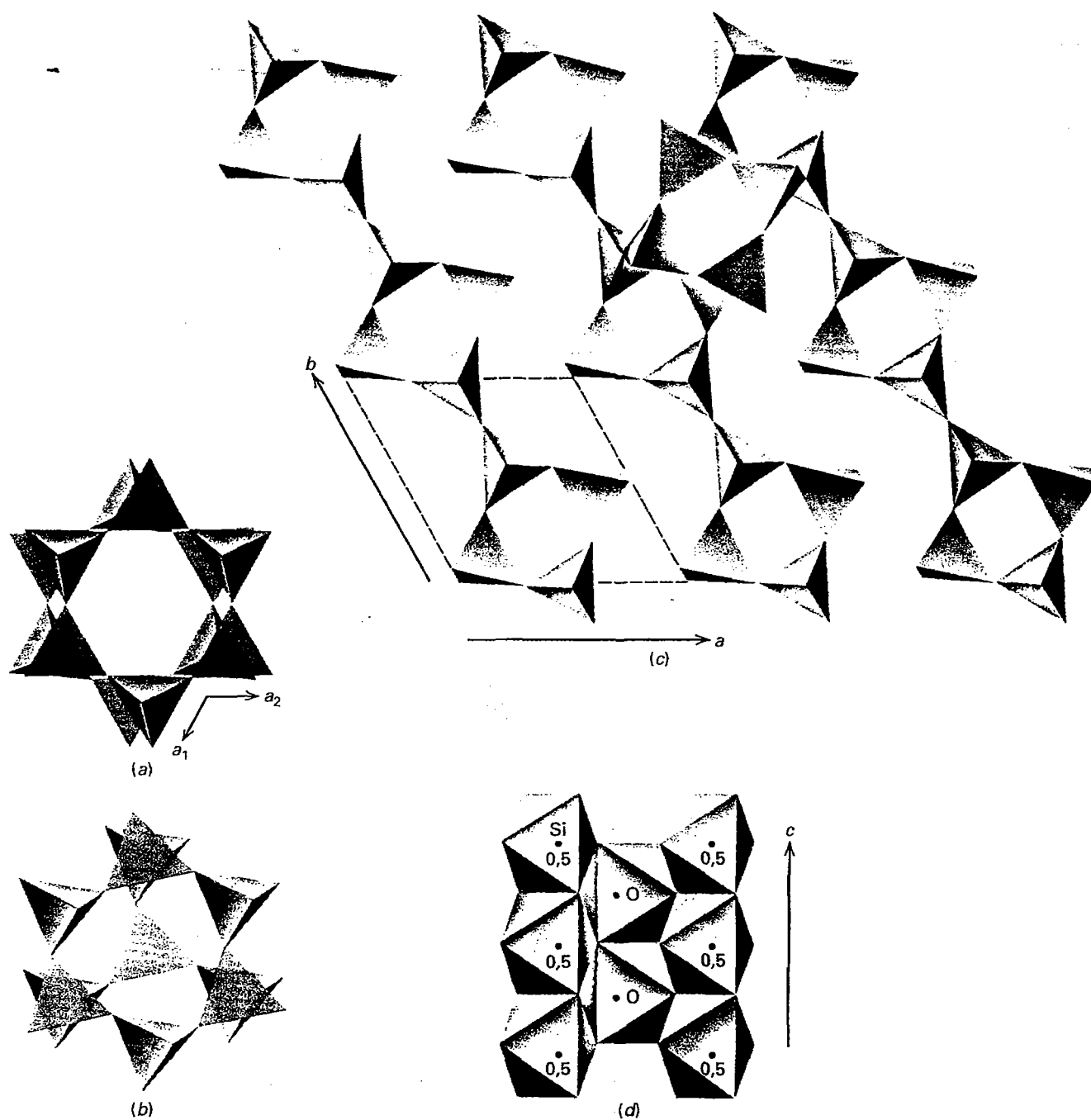



FIGURA 18.45 Estruturas de alguns polimorfos de SiO_2 (ver Fig. 12.5 para a ilustração das estruturas de quartzo de alta T e de baixa T). (a) Camadas tetraédricas em tridimita β projetadas em (0001); (b) Porção da estrutura de cristobalita β projetada em (111); (c) Estrutura da coesita, mostrando anéis tetragonais paralelos a (001). (d) Estrutura da stishovita, com Si em coordenação octaédrica com o oxigênio, projetada em (100) (a,b,c e d segundo Papike, J. J. and M. Cameron. 1976. Crystal chemistry of silicate minerals of geophysical interest. *Reviews of Geophysics and Space Physics* 14:37-80).

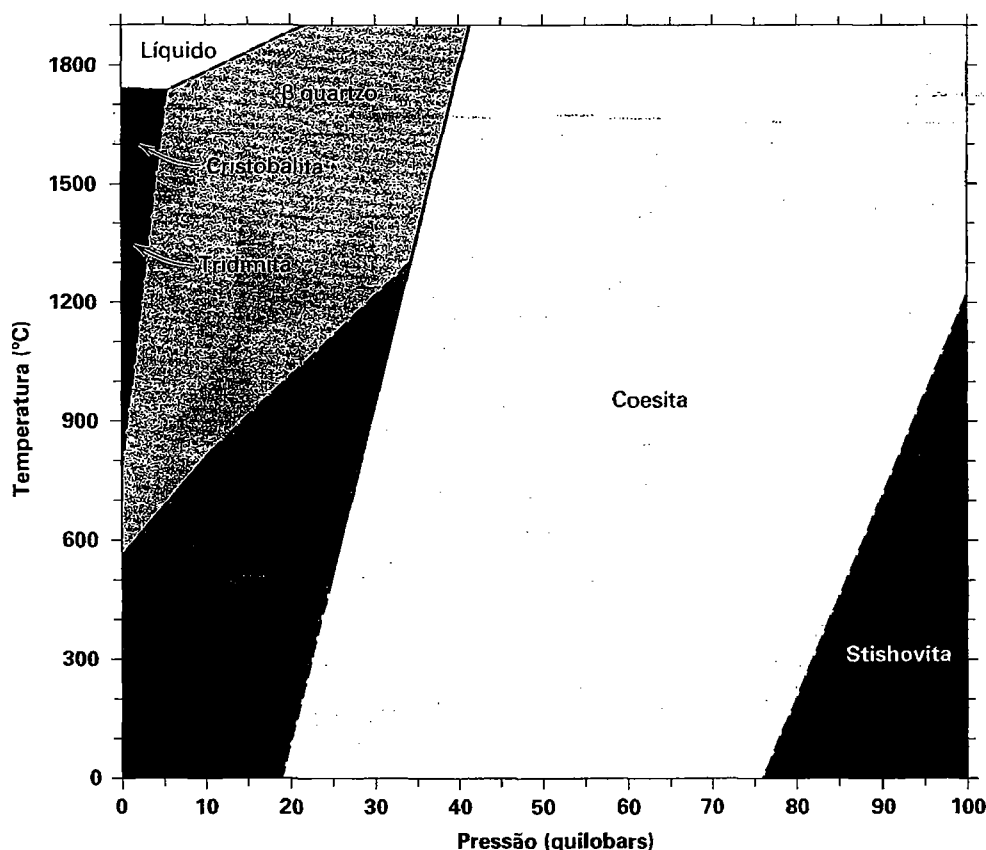



FIGURA 18.46 Relações de estabilidade dos polimorfos de SiO_2.

A forma de baixa temperatura de cada par de polimorfos deslocáveis tem simetria mais baixa que a forma de alta temperatura (ver Tabela 18.3), mas essa mudança de simetria é menor que nas transformações reconstrutivas. O efeito do aumento da pressão é o de elevar todas as temperaturas de inversão e, para qualquer temperatura, favorecer a cristalização do polimorfo que represente a maior economia de espaço (Fig. 18.46).

Os mais densos dos polimorfos da sílica são a *coesita* e a *stishovita*. A *coesita* foi sintetizada em 1953 e a *stishovita*, que é isoestrutural ao rutilo, TiO_2, em 1961, e só recentemente foram encontrados na natureza. Ambos foram identificados em pequenas quantidades na Cratera do Meteoro, Arizona, EUA. A sua formação é atribuída a condições de alta pressão e alta temperatura resultantes do impacto de um meteorito. A *coesita* foi encontrada em rochas metamórficas de pressão muito alta, formadas em P maiores que ~ 30kb (ver Fig. 11.4c e texto relacionado). A *keatita* ainda não foi encontrada na natureza.

Grupo dos feldspatos

Quando o Al^{+3} substitui o Si^{+4} na estrutura cristalina, uma substituição acoplada é necessária para manter o equilíbrio de cargas. Consequentemente, grandes cátions monovalentes ou bivalentes podem entrar na estrutura de SiO_2, produzindo os feldspatos.

As composições da maioria dos feldspatos comuns podem ser expressas em termos do sistema $KAlSi_3O_8$ (ortoclásio – Or)-$NaAlSi_3O_8$ (albita – Ab)-$CaAl_2Si_2O_8$ (anortita – An). Os membros da série entre $KAlSi_3O_8$ e $NaAlSi_3O_8$ são conhecidos como *feldspatos alcalinos* e os membros da série entre $NaAlSi_3O_8$ e $CaAl_2Si_2O_8$, como *feldspatos plagioclásios**. Os membros de ambos os grupos recebem nomes específicos que correspondem a intervalos de composições específicas, como mostra a Fig. 18.47. As composições químicas dos feldspatos neste sistema ternário geralmente são expressas em termos das porcentagens moleculares ou Or, Ab e An, por exemplo, $Or_{20}Ab_{75}An_5$. Os feldspatos de bário, *celsiano*, $BaAl_2Si_2O_8$, e *hialofano*, $(K,Ba)(Al,Si)_2Si_2O_8$ são relativamente raros. Todos os feldspatos apresentam boa clivagem em duas direções que fazem um ângulo de 90°, ou próximo de 90°, entre si. Sua dureza é de aproximadamente 6 e a densidade relativa varia entre 2,55 e 2,76 (com exceção dos Ba feldspatos).

A caracterização inequívoca de um feldspato requer o conhecimento da composição química e do estado estrutural da espécie. O estado estrutural, que se refere à distribuição do Al e do Si no sítio tetraédrico, é função da temperatura de cristalização e da subsequente história térmica do feldspato.

* N. de R.T.: Usualmente, plagioclásios simplesmente.

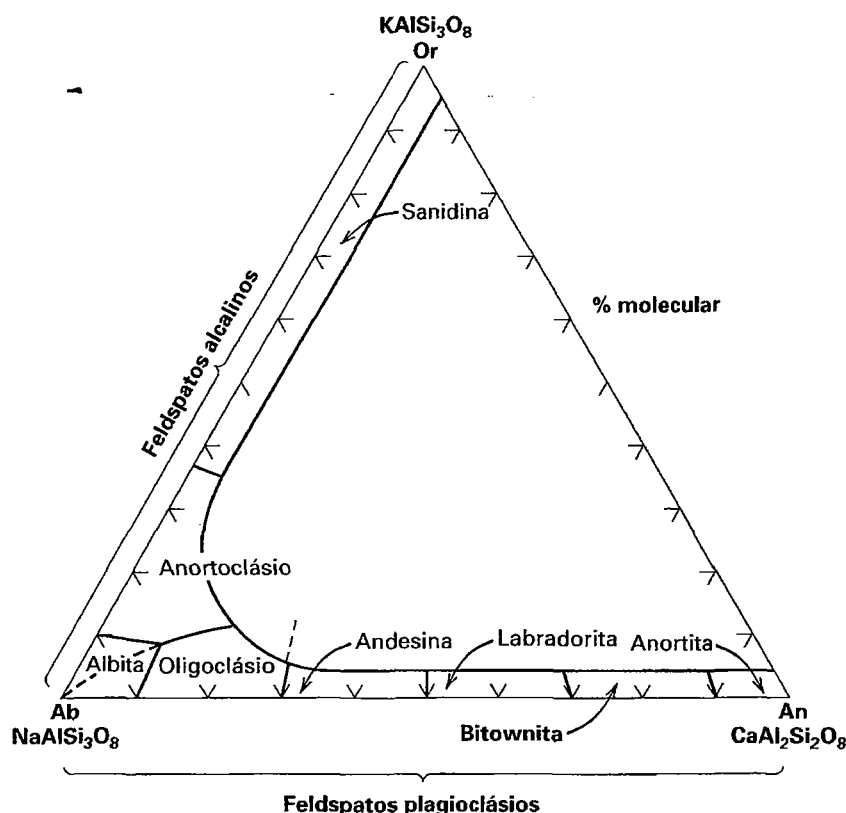
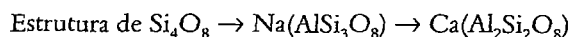



FIGURA 18.47 Nomenclatura da série dos plagioclásios e dos feldspatos alcalinos de alta temperatura. (De Deer, W.A., Howie, R. A. and Zussman, J. 1963. *Rock Forming Minerals* 4. Wiley, New York,2.)

Em geral, feldspatos que resfriam rapidamente após a cristalização em alta temperatura apresentam uma distribuição desordenada de Al-Si (alto estado estrutural) como discutido no Capítulo 12, pág. 299. Aqueles que resfriam muito lentamente a partir de altas temperaturas ou os quê cristalizaram em baixas temperaturas geralmente apresentam uma distribuição ordenada de Al-Si (baixo estado estrutural).

Estrutura

A estrutura dos feldspatos, similar às estruturas de vários polimorfos de SiO_2, consiste em uma rede infinita de tetraedros de SiO_4 e de AlO_4. Pode ser considerada uma derivada "recheada" das estruturas de SiO_2, pela incorporação de Al na rede tetraédrica e o concomitante alojamento de Na^+ (ou K^+, ou Ca^{+2}) nos vazios disponíveis. Quando somente um Si^{+4} (por unidade da fórmula dos feldspatos) é substituído por Al^{+3}, a estrutura pode ser neutralizada pela incorporação de um K^+ ou um Na^+. Do mesmo modo, quando dois Si^{+4} (por unidade da fórmula dos feldspatos) são substituídos por Al^{+3}, a carga eletrostática da rede pode ser balanceada por um cátion bivalente tal como o Ca^{+2}, assim descrito:

$$\text{Estrutura de } Si_4O_8 \rightarrow Na(AlSi_3O_8) \rightarrow Ca(Al_2Si_2O_8)$$

Nas estruturas dos plagioclásios, a quantidade de Al tetraédrico varia em proporção às quantidades relativas de Ca^{+2} e de Na^+ de modo a manter a neutralidade elétrica. Quanto mais Ca^{+2}, maior a quantidade de Al^{+3}.

A arquitetura geral da estrutura dos feldspatos é ilustrada pelo polimorfo de alta temperatura de $KAlSi_3O_8$, a *sanidina*, com grupo espacial *C2/m* (ver Fig. 18.48). Nesta estrutura, a distribuição de Al-Si é completamente desordenada, significando que os íons Al e Si são distribuídos aleatoriamente entre os dois sítios tetraédricos cristalograficamente distintos, *T1* e *T2*. Os íons K^+, ligados aos nove oxigênios vizinhos nos grandes interstícios, ocupam posições especiais nos planos de reflexão perpendiculares ao eixo *b*. A estrutura tetraédrica de Si-Al consiste em anéis de quatro membros de tetraedros que são ligados em cadeias (de um tipo de "virabrequim duplo") paralelas ao eixo *a* (ver Fig. 18.49). O contorno quadrado em blocos destas cadeias conferido pelos anéis de quatro membros, é responsável pela clivagem em ângulo reto e o hábito pseudotetragonal, característico dos feldspatos. A estrutura do *microclínio*, polimorfo de baixa temperatura de $KAlSi_3O_8$, tem simetria triclínica (grupo espacial $C\bar{1}$) e não possui os planos de reflexão e os eixos de rotação da sanidina, como mostrado na Fig. 18.48. Em outras palavras, a sua estrutura possui menor simetria e os íons K^+ não ocupam posições especiais.

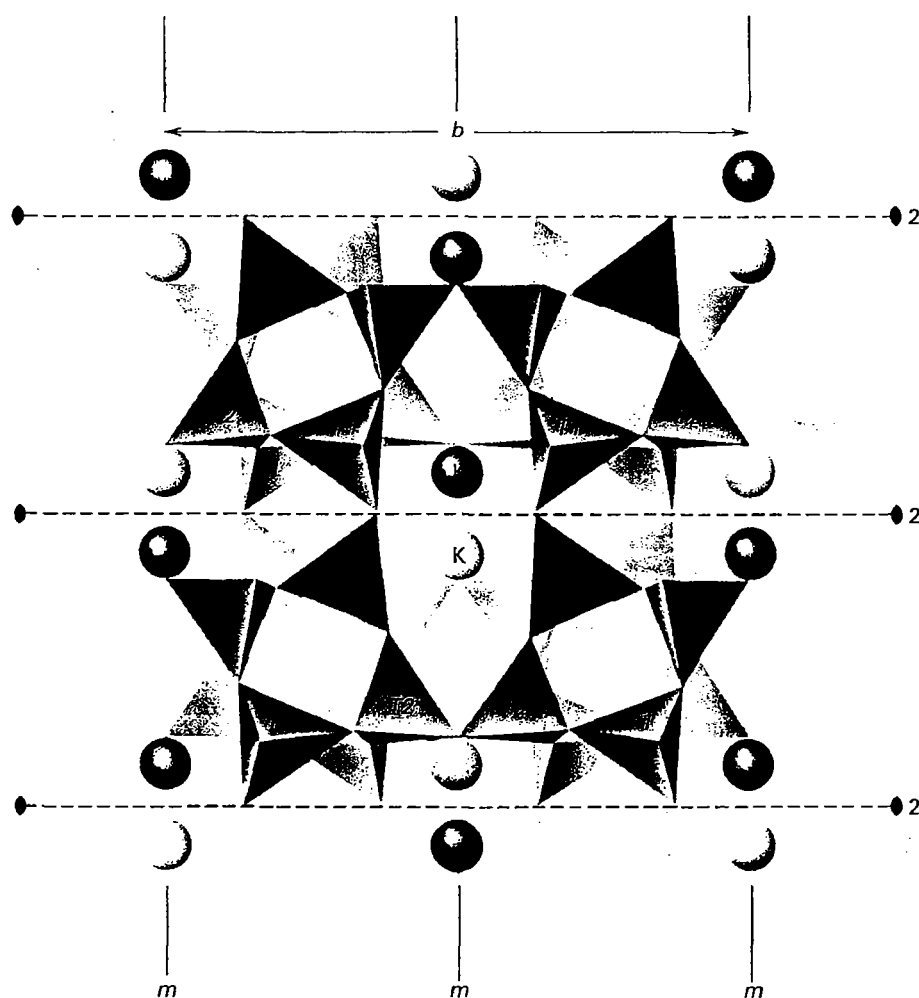



FIGURA 18.48 A estrutura da sanidina de alta temperatura, $KAlSi_3O_8$, projetada segundo ($\bar{2}01$). São apresentados os planos de reflexão (*m*) e os eixos binários (2). Outros elementos de simetria tais como planos de deslizamento e eixos binários em parafuso também estão presentes, mas a sua localização não é apresentada na figura. (De Papike, J. J. and M. Cameron, 1976. Crystal chemistry of silicate minerals of geophysical interest. *Reviews of Geophysical and Space Physics* 14:66.)

A distribuição de Al-Si é completamente ordenada no que é conhecido como microclínio de baixa temperatura ou microclínio máximo (máximo se refere à máxima *triclinicidade*, que resulta da completa ordem). O tetraedro que contém Al na sua estrutura pode ser inequivocamente localizado, enquanto na sanidina a distribuição de Al-Si é completamente aleatória. O *ortoclásio* representa o polimorfo de $KAlSi_3O_8$ no qual a distribuição de Al-Si situa-se entre a total desordem encontrada na sanidina e a ordem total do microclínio. O ortoclásio, com grupo espacial *C2/m*, cristaliza em temperaturas intermediárias (ver Fig. 18.50). A distinção precisa entre os três K-feldspatos estruturalmente diferentes, sanidina, ortoclásio e microclínio, é baseada em medidas cuidadosas da dimensão da cela unitária e/ou nos parâmetros ópticos, tais como 2V e/ou ângulo de extinção $b \wedge Z$. As descrições destes minerais (no Capítulo 19) serão baseadas nas características geralmente reconhecíveis em espécies de mão; portanto, os termos *ortoclásio* e *microclínio* são utilizados livremente. Entretanto, as definições dos três tipos de K-feldspatos como usadas na literatura são baseadas em parâmetros que podem ser obtidos somente por raios X e técnicas ópticas (ver Smith e Brown, 1988, ou Smith, 1974). Tais medidas permitem a definição de máximo microclínio e alto, intermediário e baixo ortoclásio, e fornecem ao pesquisador informações sobre o estado de ordem ou desordem da distribuição de Al-Si na estrutura dos feldspatos.

A questão se um determinado feldspato, originalmente de alta temperatura, retém o seu tipo de estrutura de alta temperatura (desordenada) ou se ele se transforma (com o resfriamento) para um estado estrutural de mais baixa temperatura (mais ordenado) é muito influenciada pela taxa de resfriamento do processo. A Figura 18.51 é uma ilustração esquemática dos vários caminhos de resfriamento de um feldspato potássico, em função da temperatura e da taxa de resfriamento.

O microclínio é particularmente característico de rochas formadas em profundidade, com resfriamento lento e de pegmatitos; o ortoclásio é característico de rochas intrusivas formadas em temperaturas intermediárias e a sanidina, de lavas extrusivas de alta temperatura e de resfriamento rápido.

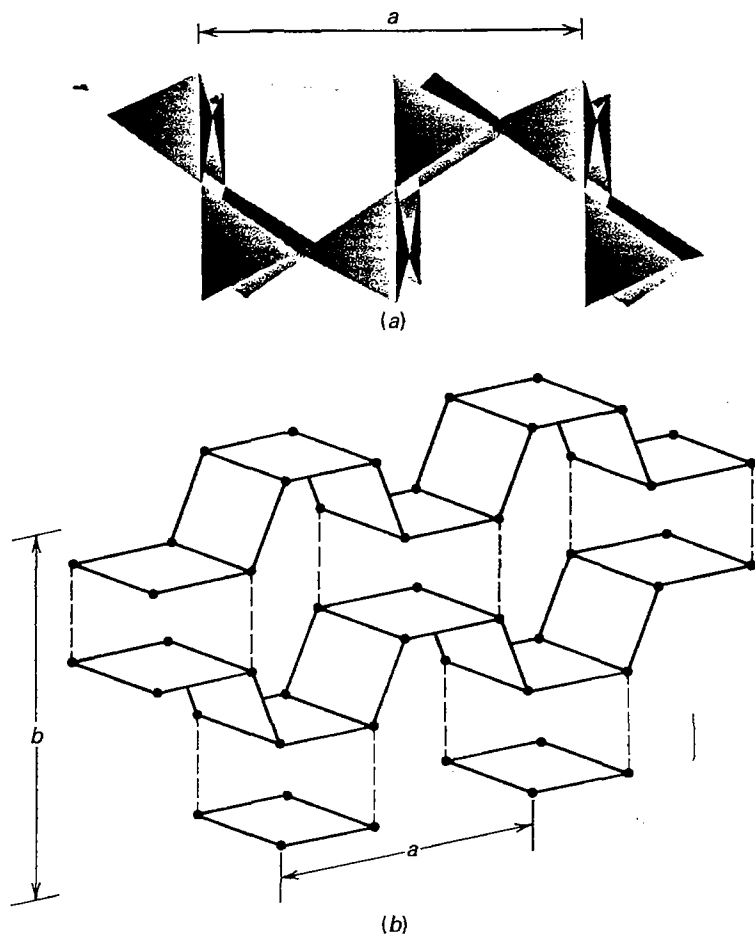



FIGURA 18.49 (a) Os anéis tetragonais da Fig.18.48 são ligados a cadeias do tipo virabrequim paralelas ao eixo *a*. (De Papike, J. J. and M. Cameron, 1976. Crystal chemistry of silicate minerals of geophysical interest. *Reviews of Geophysical and Space Physics* 14:67.) (b) Representação esquemática da localização e orientação de cadeias tetragonais do tipo virabrequim na estrutura dos feldspatos. Os pontos pretos representam a posição do Si. As linhas tracejadas localizam as ligações entre os tetraedros $(Si,Al)O_4$ vizinhos. (Modificado com a permissão de Ribbe, P. 1987. Feldspar. *McGraw-Hill Encyclopedia of Science and Technology*, 6th Ed., v.7,38-47, New York, McGraw-Hill Book Co., copyright 1987. Reproduzido com permissão da McGraw-Hill Companies.)

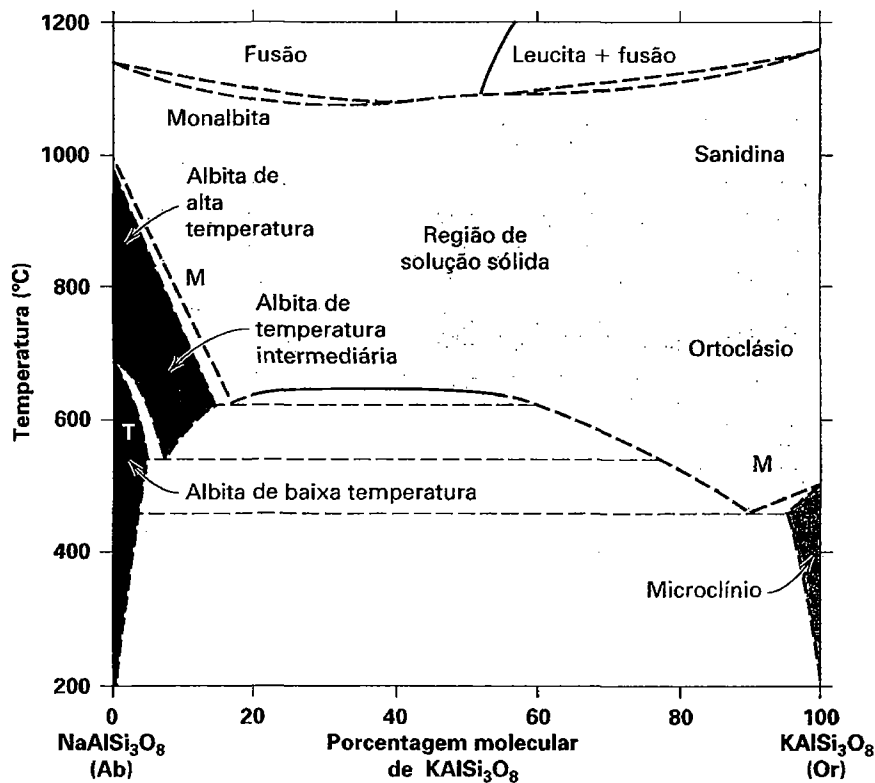



FIGURA 18.50 Diagrama de fases esquemático do sistema $NaAlSi_3O_8$ (Ab)–$KAlSi_3O_8$ (K-feldspato) mostrando o grande intervalo de miscibilidade em temperaturas abaixo de aproximadamente 650°C. M e T significam monoclínico e triclínico respectivamente. Comparar com a Fig. 11.7. (Modificado com a permissão de Smith, J.V. and W.L. Brown, 1988. *Feldspar minerals* 1. Springer Verlag, New York., Fig.1.2.)

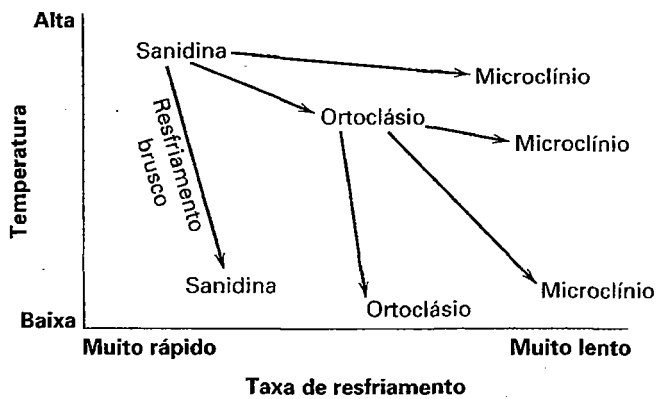



FIGURA 18.51 Diversas trajetórias possíveis que um K-feldspato originalmente de alta temperatura (sanidina) pode seguir em função da taxa de resfriamento. O caminho denominado "resfriamento brusco" descreve a trajetória na qual a sanidina original de alta temperatura sofre resfriamento tão rápido que todas as características do estado de alta temperatura são preservadas no produto final do resfriamento. (Modificado com permissão de Putnis, A. and J. D. C. McConnell, 1980. *Principles of mineral behaviour*. Oxford, Inglaterra. Blackwell Scientific Publications, Oxford, Fig.7.8, reproduzido com permissão.)

A estrutura geral dos membros da série dos plagioclásios é muito similar à do microclínio. O membro final sódico, *albita*, é geralmente triclínico (grupo espacial $C\bar{1}$) com forma de albita de baixa temperatura que apresenta uma distribuição de Al-Si altamente ordenada e uma forma de albita de alta temperatura com distribuição de Al-Si altamente desordenada. Uma variedade monoclínica de albita ocorre em temperaturas muito altas e é chamada de *monalbita*. O membro final cálcico, *anortita*, também é triclínico, com grupo espacial $P\bar{1}$ em temperatura ambiente e perfeita ordenação de Al-Si na estrutura. Em temperaturas elevadas a estrutura da anortita se torna de corpo centrado com grupo espacial $I\bar{1}$. Os campos de estabilidade gerais das diversas formas de feldspatos são apresentados nas Figs. 18.50,18.54 e 18.56.

Composição

A série dos feldspatos alcalinos ($NaAlSi_3O_8$ a $KAlSi_3O_8$) apresenta solução sólida completa somente em altas temperaturas (ver Fig. 18.50). Por exemplo, os membros da série sanidina-albita de alta temperatura são estáveis em temperaturas elevadas, porém em temperaturas mais baixas, duas fases, separadas, a albita de baixa temperatura e o microclínio é que são estáveis. Como pode ser visto na Fig.18.50, os intervalos composicionais da albita de baixa temperatura e do microclínio são muito pequenos. Se um feldspato homogêneo, de composição $Or_{50}Ab_{50}$, no qual os íons Na^+ e K^+ estão distribuídos aleatoriamente sofre resfriamento lento, haverá segregação dos íons Na^+ e K^+, pois os requisitos de tamanho dos íons na estrutura tornam-se mais rigorosos. O Na^+ migrará por difusão, indo formar uma região rica em Na e o K^+ irá segregar para regiões mais ricas em K na estrutura, fazendo com que o feldspato originalmente homogêneo se torne um intercrescimento heterogêneo. A separação comumente resulta em finas lamelas de albita em um cristal hospedeiro de K-feldspato. Estes intercrescimentos são denominados de *pertitas* e são o resultado de *exsolução* (ver Fig. 12.14 e a discussão na página 302). Na série dos feldspatos alcalinos, a orientação das lamelas de exsolução é aproximadamente paralela a {100}. Quando estes intercrescimentos são visíveis a olho nu, são chamados de *macropertitas*; quando são visíveis apenas ao microscópio óptico, são chama-

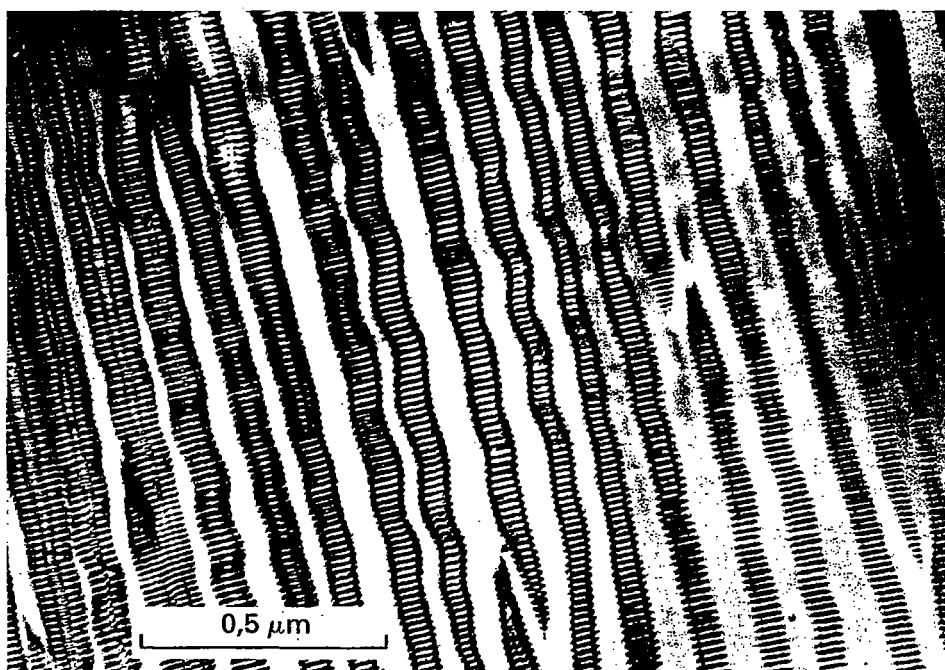



FIGURA 18.52 Miocroestrutura de um feldspato alcalino de composição 53,7% Or em peso. As lamelas ricas em Na são macladas segundo a lei da albita. Esta fotografia em grande aumento foi obtida em microscópio eletrônico de transmissão. (De Champness, P.E. and Lorimer, G.W.. 1976. Exsolution in silicates. *Electron Microscopy in Mineralogy*, H. R. Wenk, Ed. Springer-Verlag, New York.)

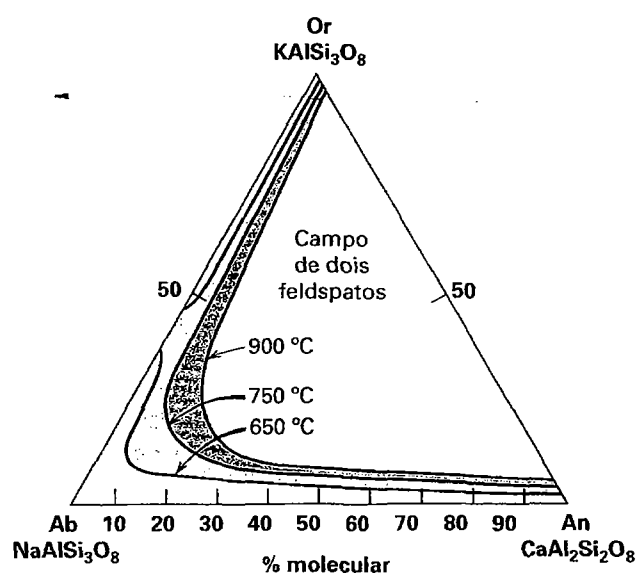



FIGURA 18.53 Extensão da solução sólida no sistema Or-Ab-An determinada experimentalmente em condições de P_{H_2O} = 1quilobar. (Conforme Ribbe, P.H., 1975. *Feldspar Mineralogy, Reviews in Mineralogy* 2, Mineralogical Society of America, Washington, D.C., Figure R-1.)

dos de *micropertitas;* e quando são detectados somente por raios X ou por técnicas de microscopia eletrônica, são chamados de *criptopertitas* (ver Fig. 18.52). Mais raramente, o mineral hospedeiro é o plagioclásio e as lamelas têm como composição $KAlSi_3O_8$. Estes são chamados de *antipertitas.*

Entre as composições $KAlSi_3O_8$ e $CaAl_2Si_2O_8$ ocorrem somente soluções sólidas muito limitadas (ver Fig. 18.53). Solução sólida completa existe, entretanto, em temperaturas elevadas na série dos plagioclásios ($NaAlSi_3O_8$ a $CaAl_2Si_2O_8$) (ver Fig. 18.54). A fórmula geral de um feldspato nesta série pode ser escrita como $Na_{1-x}Ca_x(Si_{3-x}Al_{1+x})O_8$, onde x varia de 0 a 1. A interpretação estrutural da região de solução sólida completa é complicada por causa das razões variáveis de Al/Si desde a albita, $NaAlSi_3O_8$, até a anortita, $CaAl_2Si_2O_8$. Três tipos de texturas de exsolução encontradas na série dos plagioclásios não são visíveis a olho nu, mas podem ser detectadas por causa da iridescência. Os intercrescimentos *peristerita* ocorrem entre An_2 e An_{15} (ver Fig. 18.55). Os *intercrescimentos Bøggild* ocorrem em alguns plagioclásios com composição entre An_{47} e An_{58}. A sua presença é indicada pelo jogo de cores na labradorita (Estampa VIII, n° 5). Um terceiro intercrescimento ocorre na região de An_{60} a An_{85} e é chamado de *intercrescimento Huttenlocher.* Porém, estas descontinuidades na série de solução sólida entre Ab e An ocorrem em uma escala muito pequena, e a maioria das propriedades, como densidade relativa ou índice de refração, mostra mudanças geralmente lineares com a composição química. Assim, a determinação de uma propriedade com precisão suficiente permite uma boa aproximação da composição química na série dos plagioclásios. A Fig. 18.56 é uma representação simplificada do sistema dos feldspatos a três componentes ($KAlSi_3O_8$ – K-feldspato; $NaAlSi_3O_8$ – albita; $CaAl_2Si_2O_8$ – anortita) que mostra os principais intervalos composicionais e temperatura de fusão a pressões d'água de aproximadamente 5 quilobars (comparar com a Fig. 11.7).

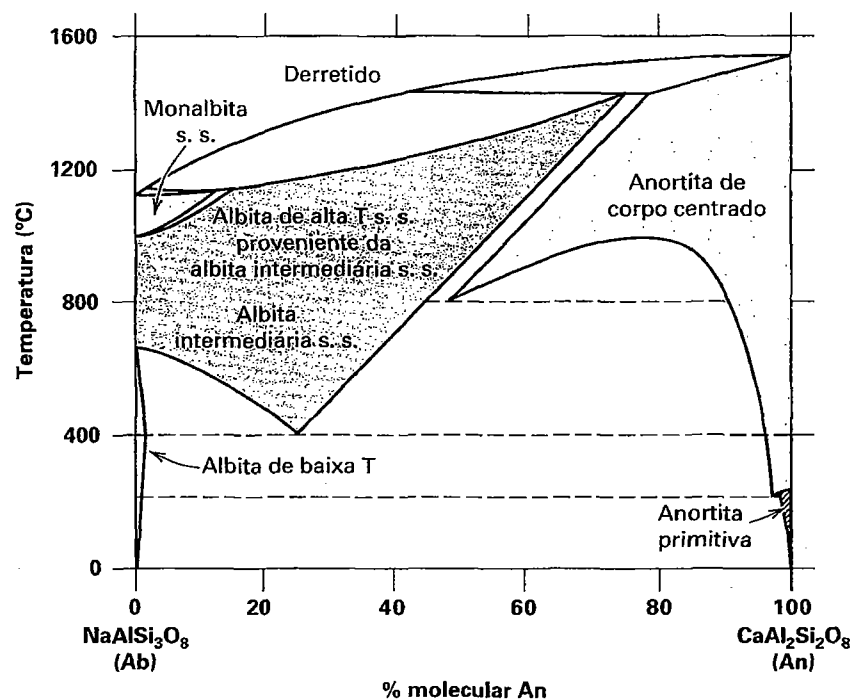



FIGURA 18.54 Diagrama de fase esquemático para a série dos plagioclásios, mostrando o intervalo da solução sólida quase completa a altas temperaturas e as duas regiões de ampla miscibilidade em baixas temperaturas. (Simplificado com a permissão de Smith, J. V., and W. L. Brown. 1988. *Feldspar minerals* 1. Springer Verlag, New York, Figure 1.4.)

FIGURA 18.55 Microestrutura na região da peristerita da série dos plagioclásios (entre An_2 e An_{15}), exibindo as lamelas muito finas e bem definidas, aproximadamente paralelas a $(0\bar{4}1)$. Estas lamelas agem como uma "rede" de difração para a luz branca, produzindo a delicada iridescência azulada da pedra da lua. Esta fotografia foi feita em microscopia eletrônica de transmissão. (De Champness, P. E., and G. W. Lorimer. 1976. Exsolution in silicates. *Electron Microscopy in Mineralogy*, H. R. Wenk, ed., Springer-Verlag, New York, chapter 4.1).

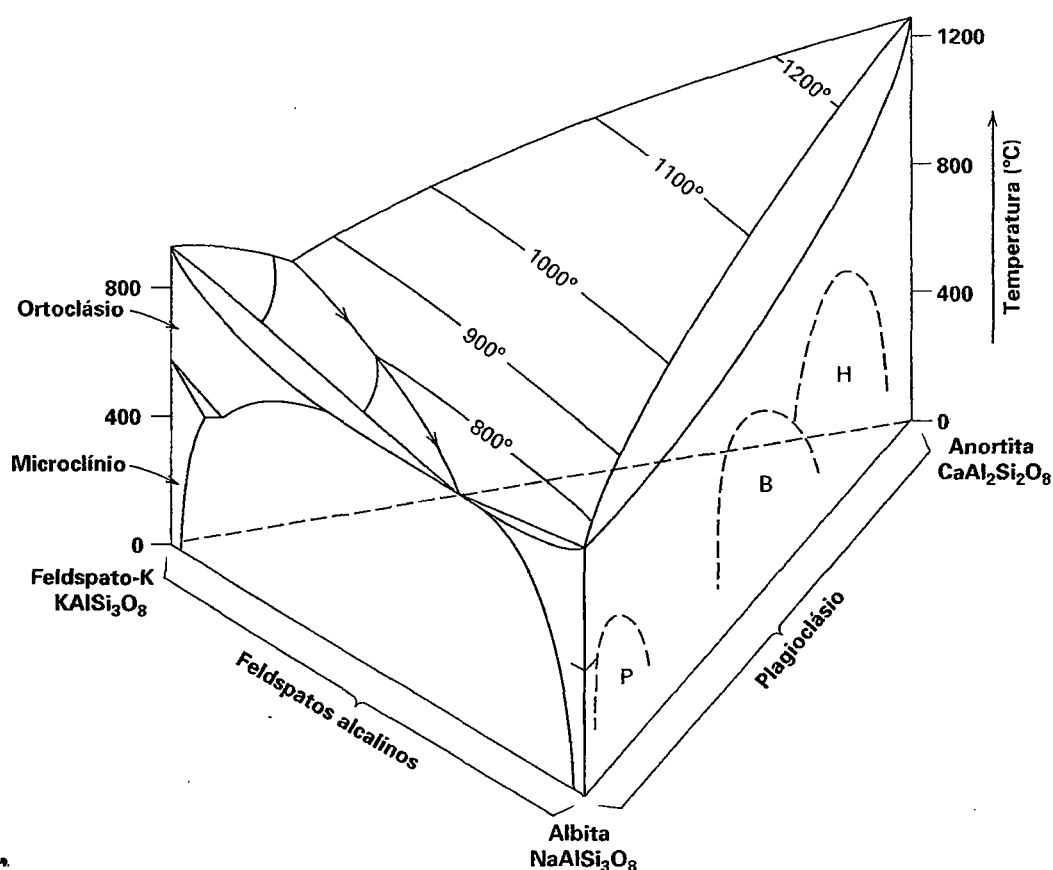



FIGURA 18.56 Diagrama esquemático de temperatura-composição para o sistema a três componentes $KAlSi_3O_8$ – K-feldspato; $NaAlSi_3O_8$ – albita; $CaAl_2Si_2O_8$ – anortita, em pressão d'água de aproximadamente 5 quilobars. Os detalhes do interior do diagrama são complexos e foram omitidos. O contorno da superfície superior do diagrama é a superfície líquida. As três regiões de intercrescimentos resultantes dos intervalos de miscibilidade no intervalo de baixa temperatura da série dos plagioclásios são: *P*=peristerita, *B*= intercrescimento Boggild, *H*=intercrescimento Huttenlocher. A solução sólida é marcada pela área sombreada. Comparar os dois lados verticais deste diagrama com as informações mais detalhadas das Figuras 18.50 e 18.54. (Adaptado com permissão de Ribbe, P. H. 1987. Feldspars. *McGraw-Hill Encyclopedia of Science and Tech*, 6th ed., v. 7. McGraw-Hill Book Co., New York; copyright 1987. Reproduzido com a permissão de McGraw-Hill Companies.)

Grupo dos feldspatoides

Os feldspatoides são tectossilicatos anidros, quimicamente semelhantes aos feldspatos. A principal diferença química entre os feldspatoides e os feldspatos é que os feldspatoides contêm 1/3 a menos de sílica que os feldspatos alcalinos. Eles se formam a partir de magmas ricos em álcalis (Na e K) e pobres em SiO_2 (ver Fig. 18.57) As estruturas dos feldspatoides são intimamente relacionadas às dos feldspatos e dos minerais da família da sílica. Entretanto, vários feldspatoides apresentam o desenvolvimento de cavidades maiores (que os feldspatos e minerais de sílica), resultantes das ligações de 4 e 6 membros entre os tetraedros. Essa arquitetura aberta das estruturas dos feldspatoides, quando comparadas às dos feldspatos, se expressa na sua mais baixa densidade relativa:

intervalo de **D** dos feldspatos: 2,54–2,75
intervalo de **D** dos feldspatoides: 2,15–2,50

Alguns exemplos de estruturas de aluminossilicatos nos feldspatoides são apresentados nas Figuras 18.58 e 18.60. A estrutura da *leucita*, $KAlSi_2O_6$, tem simetria tetragonal (grupo espacial $I4_1/a$) em temperaturas baixas a intermediárias. A aproximadamente 605° ela sofre inversão para uma estrutura cúbica, com grupo espacial $Ia3d$. Na forma de baixa temperatura, os tetraedros de Al e Si compartilham os vértices para formar anéis de 4 e 6 membros (ver Fig. 18.58). Os íons K^+ estão em coordenação 12 com o oxigênio nas grandes cavidades da estrutura. A estrutura da *nefelina*, $(Na,K)AlSiO_4$ (grupo espacial $P6_3$), é considerada uma derivação da estrutura da tridimita de alta T, com Al substituindo o Si em metade dos tetraedros e Na e K nos vazios intersticiais. O Si e o Al são ordenados nos sítios tetraédricos específicos da estrutura: os sítios *T1* e *T4* são ricos em Al e *T2* e *T3* são ricos em Si. Um quarto dos sítios intersticiais, que são preenchidos pelo K, tem geometria aproximadamente hexagonal (ver Fig. 18.59). Os outros três quartos dos sítios têm configuração irregular e são ocupados por Na. A estrutura da *sodalita*, $Na_8(AlSiO_4)_6Cl_2$ (ver Fig. 18.60), tem grandes cavidades ocupadas por Na^+ e Cl^-. A rede estrutural é constituída por tetraedros alternados de SiO_4 e AlO_4 que compartilham os vértices. As cavidades que funcionam como "gaiolas" resultam da união de seis anéis de tetraedros de 4 membros e oito anéis de 6 membros. Os anéis de 6 membros formam canais paralelos às diagonais do cubo na estrutura. As grandes cavidades centrais são ocupadas por Cl^-, que estão em coordenação tetrédrica com o Na^+.

FIGURA 18.58 Porção da estrutura da leucita projetada paraa baixo ao longo do eixo *c*. (Conforme Papike, J. J., and M. Cameron. 1976. Crystal chemistry of silicate minerals of geophysical interest. *Reviews of Geophysics and Space Physics* 14: 74.)

FIGURA 18.57 Composições dos feldspatoides, comparadas àquelas dos feldspatos, no sistema SiO_2 (quartzo)-$NaAlSiO_4$ (nefelina)-$KAlSiO_4$ halsilita-$CaAl_2O_4$. Áreas sombreadas representam extensões médias de solução sólida (comparar com Figs. 11.9 e 11.12).

Alguns dos membros do grupo dos felspatoides contêm ânions incomuns. A *sodalita* contém Cl e a cancrinita CO_3. A *noseana* abriga SO_4 e a *lazurita* SO_4 e íons S e Cl. Estes grandes grupos aniônicos e ânions estão localizados nos grandes interstícios da estrutura.

Grupo das zeólitas

As zeólitas formam um grupo de silicatos hidratados que apresenta similaridades na composição, associação e modos de ocorrência. São tectossilicatos de alumínio com Na, Ca e K e com quantidades variáveis de H_2O nos grandes vazios da estrutura. Muitos deles fundem facilmente com pronunciada intumescência (um inchaço que ocorre quando a água é expelida durante o aquecimento), resultando disto o nome *zeólita*, originário das duas palavras gregas que significam *ferver* e *pedra*. Tradicionalmente, as zeólitas eram consideradas como minerais bem cristalizados encontrados em cavidades e veios de rochas ígneas básicas. Mais recentemente, grandes

FIGURA 18.59 Projeção da estrutura da nefelina em (0001). As linhas tracejadas delineiam celas unitárias. *T1*, *T2*, *T3* e *T4* dizem respeito a sítios tetraédricos cristalograficamente distintos. (Conforme Papike, J. J., and M. Cameron. 1976. Crystal chemistry of silicate minerals of geophysical interest. *Reviews of Geophysics and Space Physics* 14: 56.)

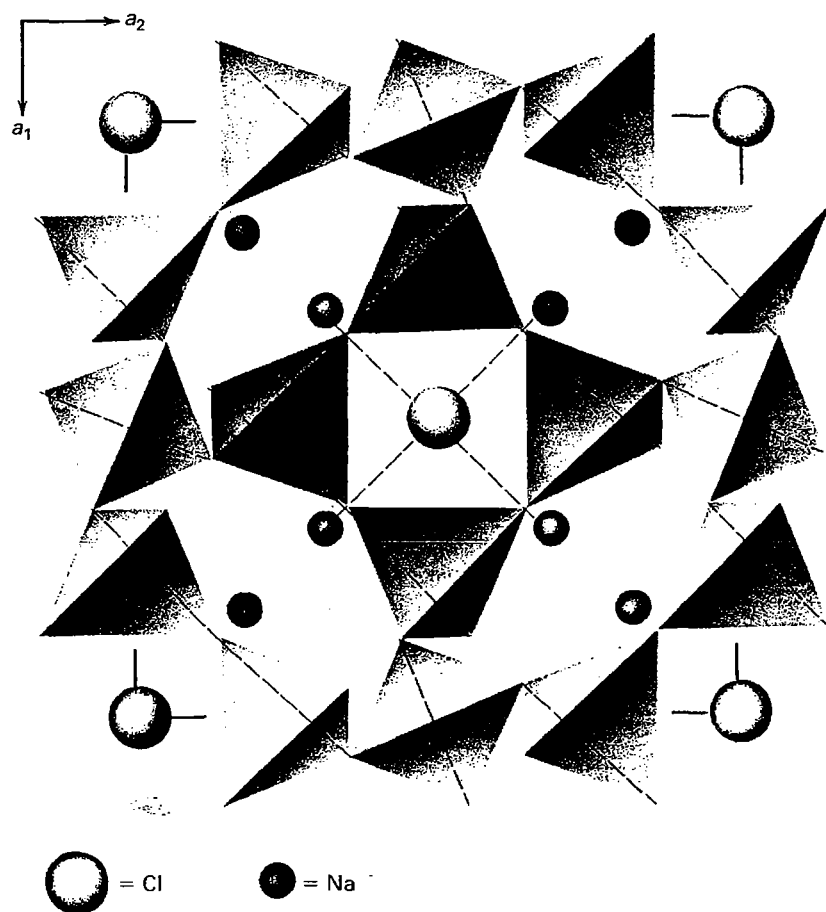



FIGURA 18.60 Estrutura da sodalita, $Na_8(AlSiO_4)_6Cl_2$. Ela pode ser visualizada como uma cela unitária cúbica com um anel tetraédrico de quatro membros em cada face do cubo, e um anel tetraédrico de seis membros em cada vértice do cubo. (Conforme Papike, J. J. 1988. Chemistry of the rock-forming silicates: Multiple chain, sheet, and framework structures. *Reviews of Geophysics* 26: 407–44.)

depósitos de zeólitas foram encontrados no oeste dos Estados Unidos e na Tanzânia, como alterações de tufos e vidros vulcânicos. Tais zeólitas são produtos de alteração diagenética de tufos silicosos em depósitos lacustrinos cenozóicos, especialmente aqueles que foram depositados em águas altamente salinas e alcalinas. A ocorrência de zeólitas em vários tipos de rochas é usada para definir a zona de metamorfismo regional de baixo grau chamada de *fácies zeólita*.

As propriedades físicas, tais como dureza (**D**) e densidade relativa (**d**), dos membros do grupo das zeólitas mostram um pronunciado decréscimo, quando comparadas às dos minerais da família da sílica, feldspatos e feldspatoides:

	D	d
Quartzo	7	2,65
Feldspatos	6	2,54–2,75
Feldspatoides	5–6	2,15–2,50
Zeólitas	$2\frac{1}{2}$ – $5\frac{1}{2}$	2,00–2,40

As zeólitas, assim como os feldspatos e os feldspatoides, são constituídas por uma rede tridimensional de tetraedros de AlO_2 e SiO_4. As estruturas das zeólitas, entretanto, são muito abertas, com grandes espaços ou canais interligados. As zeólitas podem ser divididas entre as de hábito fibrosos e estrutura em

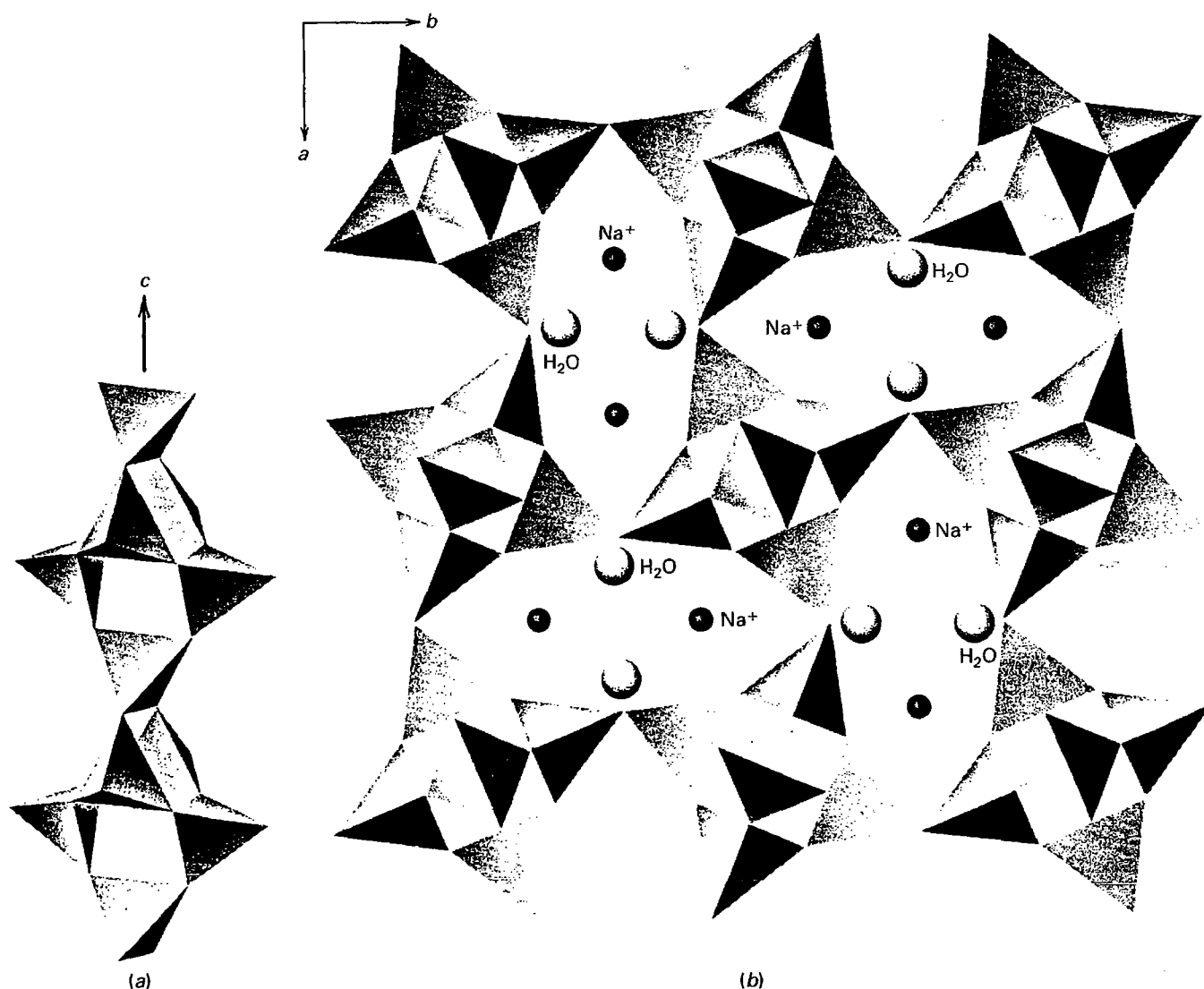



FIGURA 18.61 *(a) Cadeias de tetraedros de AlO_4 e SiO_4 como encontradas na natrolita e em outras zeólitas fibrosas.* (b) O arcabouço estrutural da natrolita projetado em (001). Os íons de Na^+ (pequenas esferas pretas) localizam-se perto dos canais centrais relacionam-se uns com os outros por um eixo parafuso 2_1 no centro do canal *(001). Moléculas de H_2O (esferas mais claras) localizam-se mais perto das bordas dos canais. (De Armbruster,* T. and M. Gunter, 2001. Crystal Structures of Natural Zeolites, in Natural Zeolites: Occurrences, properties, applications. D. L. Bish and D. W. Ming, Eds. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, v. 45, pp. 1–68. Mineralogical Society of America, Washington, D.C.)

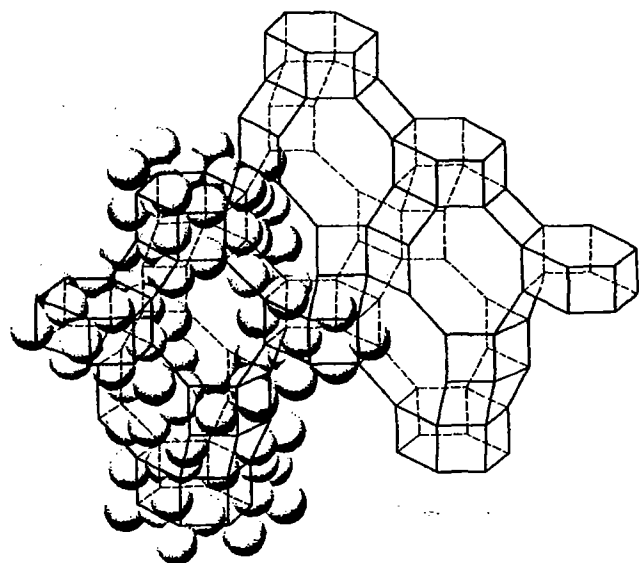



FIGURA 18.62 Representação esquemática da estrutura da cabazita. Si e Al (não mostrados) ocupam os cantos da estrutura definida pelas linhas. As esferas representam oxigênio em empacotamento fechado. Cada unidade estrutural contém uma cavidade conectada a cavidades adjacentes por meio de canais. O diâmetro dos canais da cabazita é de 3,9Å. (Conforme Breck, D. W., and J. V. Smith. 1959. Molecular sieves. *Scientific American* 200, nº 1: 88. Todos os direitos reservados.)

cadeia subjacente (Fig. 18.61) e as de hábito equidimensional e estrutura em rede tridimensional (Fig. 18.62).

Muito do interesse industrial nas zeólitas é oriundo de seus grandes canais e das moléculas de água e das quantidades variáveis de Na^+, Ca^{+2} e K^+ que são abrigadas nestes canais. As moléculas de água são fracamente ligadas por ligações de hidrogênio aos átomos da estrutura aniônica. Quando a zeólita é aquecida, a água nos canais é fácil e continuamente liberada com o aumento da temperatura, deixando a estrutura intacta. Este fenômeno de perda contínua da água em função do aumento da temperatura é ilustrado na Figura 18.63 para diversas zeólitas naturais comuns. As fórmulas na Fig. 18.63 mostraram os grandes e variáveis números de moléculas de água por unidade de fórmula. As curvas das análises termogravimétricas (ATG) mostram a contínua perda de água com a temperatura crescente e também ilustram o fato de que 80% a 90% de toda a água são perdidos da estrutura abaixo de 350°C. Esta perda de água em temperaturas relativamente baixas ocorre através dos grandes canais sem haver colapso da estrutura. O colapso e a destruição total da estrutura (conhecido como decreptação) geralmente acontecem em temperaturas acima de 600°C. Este comportamento de perda de água contrasta com o observado nos silicatos com grupos (OH) nos quais (OH) é parte integrante das suas estruturas (como os anfibólios e as micas). Tais grupos (OH) geralmente são perdidos em um intervalo bastante pequeno de temperaturas

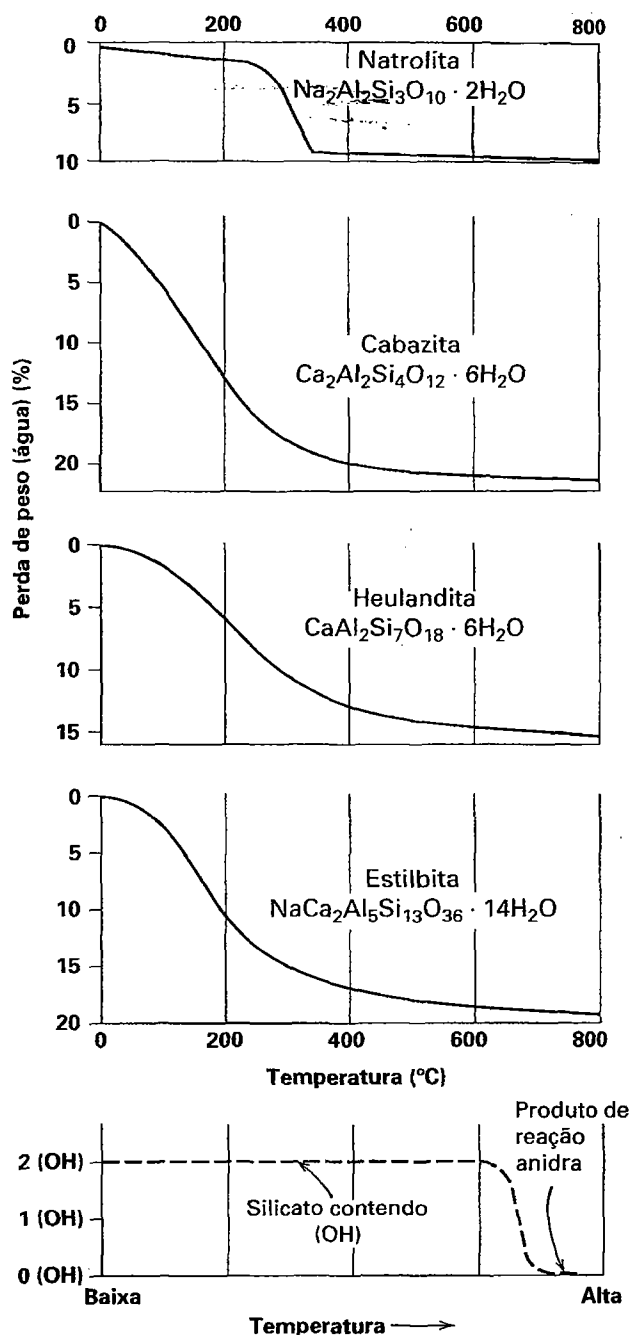



FIGURA 18.63 Curvas de análise termogravimétrica (ATG) para quatro zeólitas escolhidas. Em cada uma destas quatro curvas há uma perda contínua d'água com o aumento da temperatura. Em todos os casos, cerca de 80 a 90% da água nestas estruturas são perdidos por volta de 350°C. As fórmulas das zeólitas usadas aqui são simplificações daquelas dadas no Cap. 19 (De Gottardi, G., and E. Galli. 1985. *Natural Zeolites*. Springer-Verlag, New York, com permissão.) A curva esquemática mais de baixo ilustra o comportamento dos silicatos com grupos (OH) (como os anfibólios e as micas) e a perda abrupta deste (OH) em alta temperatura, quando a estrutura original contendo (OH) é destruída e convertida em um produto de reação anidra + H_2O.

altas. Como resultados desta perda, formam-se novos minerais, geralmente anidros (ver a curva esquemática na parte inferior da Fig. 18.630). Um comportamento de desidratação similar ao das zeólitas, porém em temperaturas muito mais baixas que para os silicatos que contêm (OH), é apresentado pela gipsita, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (ver Fig. 17.45), que se converte inicialmente (a aproximadamente 65°C) para $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ e a aproximadamente 10°C para o polimorfo de $CaSO_4$.

A estrutura desidratada da zeólita pode ser completamente reidratada quando imersa em água. Em aplicações industriais, a propriedade de reidratação faz com que as zeólitas sejam usadas como dissecadores, como na remoção de água de hidrocarbonetos gasosos e petróleo. As zeólitas no seu estado desidratado podem absorver outras moléculas também, desde que o tamanho dos canais seja grande o suficiente para acomodar tais moléculas. Moléculas muito grandes para passar através dos canais são excluídas, originando a propriedade de "peneira molecular" apresentada pela maioria das zeólitas. Por exemplo, uma zeólita específica, com diâmetro do canal de aproximadamente 4,5Å, é capaz de filtrar hidrocarbonetos normais, tais como octano e pentano (com diâmetros transversais efetivos de aproximadamente 4,3Å), mas irá excluir hidrocarbonetos de cadeia ramificada, tais como isoctano e isopentano (com diâmetros transversais efetivos de 5,0Å ou maiores). Essa propriedade de peneira é ilustrada na Fig. 18.64.

As zeólitas, além do seu uso comercial como peneiras moleculares, são também exploradas por conta de suas propriedades de troca de cátions (ver Quadro 19.6). Os cátions (tais como Na^+, K^+ e Ca^{+2}) são fracamente ligados à estrutura dos tetraedros e podem ser removidos ou trocados facilmente por lavagem com forte solução de outro íon. Esta capacidade de troca de cátions é a base para o "amolecimento" de água, no qual a água dura (com alta concentração de Ca^{+2}) é amolecida pela troca do Ca^{+2} (na água) pelo Na^+ (fornecido por uma zeólita natural ou sintética, como $Na_2Al_2Si_3O_{10} \cdot 2H_2O$). A água dura, ou seja, a água que contém muitos íons cálcio em solução, é passada por um tanque contendo grãos de zeólita rica em sódio. Os íons Ca^{+2} substituem os íons Na^+ na zeólita, formando $Ca_2Al_2Si_3O_{10} \cdot 2H_2O$ e fornecendo íons Na^+ para a solução. A água que contém Na não faz espuma e é dita "leve". Quando a zeólita no tanque se torna saturada em cálcio, uma forte salmoura de NaCl é passada através do tanque. A alta concentração de íons de sódio força a reação na direção inversa, e $Na_2Al_2Si_3O_{10} \cdot 2H_2O$ é reconstituído, com o cálcio indo para a solução. Por troca de base, muitos íons, incluindo a prata, podem ser substituídos pelos cátions de metais alcalinos na estrutura das zeólitas. Estas propriedades de troca de cátions são usadas na remoção de íons nocivos de resíduos radioativos, ou amônia de efluentes de esgotos e de resíduos agrícolas.

Graças à grande demanda de diversas zeólitas em aplicações comerciais, tais como no craqueamento catalítico (craqueamento é o processo de redução do peso molecular pelo qual os componentes mais pesados do óleo cru são convertidos em materiais mais leves e mais voláteis, tais como os usados na gasolina), há uma grande produção industrial (por síntese em laboratório) de zeólitas. As primeiras zeólitas sintéticas foram produzidas nos anos 1950 pela Linde Division da Union Carbide Corporation. Esta síntese produziu muitas estruturas e composições que não possuem correspondente natural. O número de zeólitas que ocorrem naturalmente é aproximadamente 52,* e somente muito poucas são encontradas em quantidades e pureza suficiente para serem usadas como produtos comerciais. A produção de zeólitas sintéticas ocorre atualmente em larga escala, com uma produção de mais de 1,39 milhões de toneladas por ano. Estruturas de zeólitas muito espacíficas (com diâmetros do canal específicos e/ou propriedades de troca de cátions) estão sendo produzidas para aplicações industriais específicas (ver Quadro 19.6).

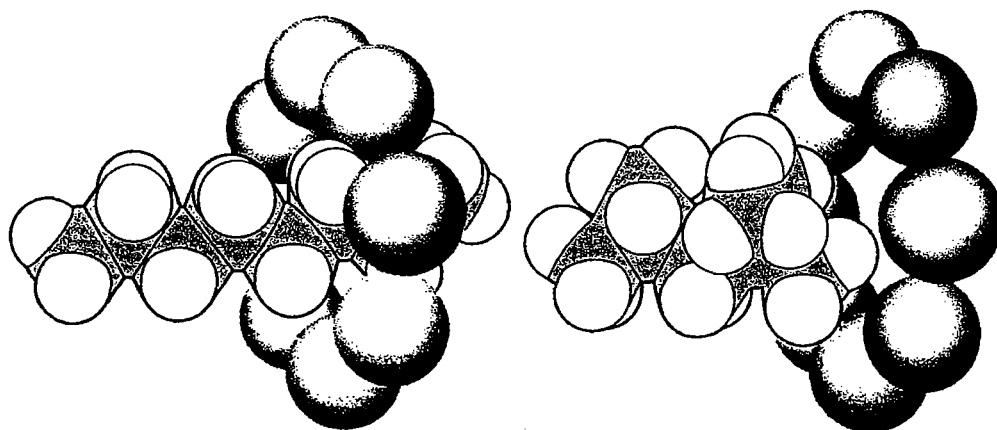



FIGURA 18.64 Ilustração esquemática de como a peneira de zeólitas separa uma cadeia contínua de hidrocarboneto (por exemplo, octano) de uma cadeia ramificada de hidrocarboneto (por exemplo, isoctano). Estes dois compostos orgânicos têm propriedades quase idênticas e, portanto, são muito difíceis de serem separados por outros métodos. O isoctano possui um poder antidetonante maior. (De Flanigen, E. M., and F. A. Mumpton. 1977. Commercial properties of natural zeolites. *Mineralogy and Geology of Natural Zeolites, Reviews in Mineralogy* 4, Mineralogical Society America, 165–75.)

* N. de R.T.: Atualmente, são pelo menos 89.

Referências e leituras adicionais

Anthony, J. W., R. A. Bideaux, K. W. Bladh, and M. C. Nichols. 1995. *Handbook of mineralogy*. Vol. 2, *Silica, silicates*. Mineral Data Publications. Tucson, Arizona.

Armbruster, T. and H. Gunter, 2001. Crystal Structures of Natural Zeolites in *Natural Zeolites: Occurrences, properties, applications*. D. L. Bish and D. W. Ming, eds. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, v. 45, pp. 1–68. Mineralogical Society of America, Washington, D.C.

The Al_2SiO_5 polymorphs. 1990. *Reviews in Mineralogy* 22. Mineralogical Society of America, Washington, D.C.

Amphiboles. 1981. *Reviews in Mineralogy* 9A. Mineralogical Society of America, Washington, D.C.

Breck, D. W. 1974. *Zeolite molecular sieves*. Wiley, New York.

Buseck, P. R. 1983. Electron microscopy of minerals. *American Scientist* 71: 175–85.

Buseck, P. R., and S. Iijima. 1974. High resolution electron microscopy of silicates. *American Mineralogist* 59: 1–22.

Darragh, P. J., A. J. Gaskin, and J. V. Sanders. 1976. Opals. *Scientific American* 234, 4: 84–95.

Deer, W. A., R. A. Howie, and J. Zussman. 1962 and 1963. *Rockforming minerals*, v. 1–4. Wiley, New York.

———. 1978. *Single-chain silicates*, v. 2A. 1982, *Orthosilicates*, v. 1A; 1986; *Disilicates and ring silicates* v. 1B; *Double-chain silicates*, v. 2B. For vols. 2A, 1A, and 1B. Wiley, New York. For vol. 2B, The Geological Society, London.

———. 1992. *An introduction to the rock-forming minerals*. 2nd ed. Wiley, New York.

Feldspar mineralogy. 1983. *Reviews in Mineralogy* 2. Mineralogical Society of America, Washington, D.C.

Frondel, C. 1962. *The system of mineralogy* 3. Silica Minerals. Wiley, New York.

Gibbs, G. V. 1966. The polymorphism of cordierite I: The crystal structure of low cordierite. *American Mineralogist*: 1068–88.

Gottardi, G., and E. Galli. *Natural zeolites*. Springer-Verlag, New York.

Grim, R. E. 1968. *Clay mineralogy*. 2nd ed. McGraw-Hill, New York.

Hawthorne, F. C. 1983. The crystal chemistry of amphiboles. *Canadian Mineralogist* 21: 173–480.

Heaney, P. J. 1994. Structure and chemistry of the low-pressure silica polymorphs. P. J. Heaney and G. V. Gibbs, eds. *Silica: Physical Behavior, geochemistry and materials applications*. 1994. *Reviews in Mineralogy*. Mineralogical Society of America, Washington, D.C.

Henry, D. J., and B. Dutrow. 1996. Metamorphic tourmaline and its petrologic applications. E. S. Grew and L. M. Anovitz, eds. *Boron: Mineralogy, Petrology and Geochemistry*. 503–58. Reviews in Mineralogy. Mineralogical Society of America, Washington, D.C.

Hydrous phyllosilicates. 1988. *Reviews in Mineralogy* 19. Mineralogical Society of America, Washington, D.C.

Liebau, F. 1985. *Structural chemistry of silicates: Structure, bonding, and classification*. Springer-Verlag, New York.

Micas. 1984. *Reviews in Mineralogy* 13. Mineralogical Society of America, Washington, D.C.

Natural Zeolites: Occurrence, properties, applications. 2001. D. L. Bish, D. W. Ming, eds. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 45. Mineralogical Society of America, Washington, D.C.

Orthosilicates. 1980. *Reviews in Mineralogy* 5. Mineralogical Society of America, Washington, D.C.

Papike, J. J., and M. Cameron. 1976. Crystal chemistry of silicate minerals of geophysical interest. *Reviews of Geophysics and Space Physics* 14: 37–80.

Putnis, A. 1992. *Introduction to mineral sciences*. Cambridge University Press, New York.

Pyroxenes. 1980. *Reviews in Mineralogy* 7. Mineralogical Society of America, Washington, D.C.

Smith, J. V. 1974. *Feldspar minerals*, vols. 1, 2. Springer-Verlag, New York.

Smith, J. V., and W. L. Brown. 1988. Feldspar minerals. Vol. 1, *Crystal structures, physical, chemical, and microtextural properties*. Springer-Verlag, New York.

Smyth, J. R., and D. L. Bish. 1988. *Crystal structures and cation sites for the rock-forming minerals*. Allen and Unwin, Boston.

Strunz, H., and E. H. Nickel, 2001, *Strunz Mineralogical Tables*. 9th ed. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandel, Stuttgart.

Veblen, D. R., P. R. Buseck, and C. W. Burnham. 1977. Asbestiform chain silicates: new minerals and structural groups. *Science* 198: 359–65.

Wenk, H. R., ed. 1976. *Electron microscopy in mineralogy*. Springer-Verlag, New York.

Zoltai, T. 1960. Classification of silicates and other minerals, with tetrahedral structures. *American Mineralogist* 45: 960–73.

CAPÍTULO

19 Descrições Sistemáticas dos Silicatos Formadores de Rochas

Cristais de quartzo enfumaçado e amazonita (variedade verde do microclínio) do Pico Crystal, Colorado (Museu de Mineralogia de Harvard).

Este capítulo contém 75 registros sistemáticos de minerais do grupo dos silicatos. Este número é muito pequeno se comparado ao total de 1.139 silicatos conhecidos. Isso reflete o fato de que somente poucos silicatos são relativamente comuns como minerais formadores de rocha. Os 1.000 ou mais membros remanescentes variam de incomuns a muito raros. Outra razão para o pequeno número de registros sistemáticos neste capítulo é que vários dos maiores grupos de silicatos são tratados sob uma denominação própria, tal como olivinas ou granadas. Em tais situações, algumas espécies minerais são descritas sob outro nome de grupo mineral. Tal grupo pode mostrar considerável a extensa solução sólida com dois ou mais membros finais (cada um com seu nome específico). Nas 75 descrições, 28 dos nomes de minerais são impressos em letras minúsculas (em vez de maiúsculas em negrito) porque são considerados menos comuns ou importantes. O grupo dos silicatos inclui um número considerável de minerais industriais.

Nesossilicatos

Os seguintes minerais do grupo dos nesossilicatos serão discutidos em detalhe:

Grupo da Fenaquita			
Fenaquita	Be_2SiO_4		
Willemita	Zn_2SiO_4		
Grupo da Olivina			
Forsterita	Mg_2SiO_4		
Faialita	Fe_2SiO_4		
Grupo da Granada $A_3B_2(SiO_4)_3$			
Piropo	Mg_3Al_2	Uvarovita	Ca_3Cr_2
Almandina	Fe_3Al_2	Grossulária	Ca_3Al_2
Spessartita	Mn_3Al_2	Andradita	$Ca_3Fe_2^{+3}$
Grupo do Zircão			
Zircão	$ZrSiO_4$		
Grupo Al_2SiO_5			
Andaluzita, Sillimanita, Cianita	Al_2SiO_5		
Topázio	$Al_2SiO_4(F,OH)_2$		
Estaurolita	$Fe_{3-4}Al_{18}Si_8O_{48}H_{2-4}$		
Grupo da Humita			
Condrodita	$Mg_5(SiO_4)_2(OH,F)_2$		
Datolita	$CaB(SiO_4)(OH)$		
Titanita	$CaTiO(SiO_4)$		
Cloritoide	$(Fe,Mg)_2Al_4O_2(SiO_4)_2(OH)_4$		

Grupo da Fenaquita

Fenaquita Be_2SiO_4

Cristalografia. Hexagonal; $\bar{3}$. Cristais são geralmente romboédricos planos ou prismáticos curtos. Sempre com desenvolvimento complexo. Frequentemente maclado segundo $\{10\bar{1}0\}$.

R$\bar{3}$; a = 12,45, c = 8,23 Å; Z = 18. *ds*: 3,58(6), 2,51(8), 2,35(6), 2,18(8), 1,258(10).

Propriedades físicas. *Clivagem* {1120] imperfeita. **D** $7\frac{1}{2}$ -8. **d** 2,97-3,00. *Brilho* vítreo. *Cor* incolor, branco. Transparente a translúcido. *Opticamente:* (+); ω = 1,654, ϵ= 1,670.

Composição e estrutura. BeO 45,6%, SiO_2 54,4%. A estrutura consiste em tetraedros de SiO_4 e BeO_4 com cada oxigênio unido a dois Be e um Si nos vértices de um triângulo equilátero.

Características diagnósticas. Caracterizada pela sua forma cristalina e grande dureza.

Ocorrência. A fenacita é um mineral de pegmatito raro associado com topázio, crisoberilo, berilo e apatita. Belos cristais são encontrados nas minas de esmeralda nos Montes Urais, Rússia e em Minas Gerais, Brasil. Nos Estados Unidos, é encontrado no Monte Antero, Colorado.

Uso. Ocasionalmente lapidada para uso como gema.

Nome. Provém da palavra grega *phenakos*, que significa *enganador*, em alusão a sua semelhança com o quartzo.

Willemita – Zn_2SiO_4

Cristalografia. Hexagonal; $\bar{3}$. Em prismas hexagonais com terminações romboédricas. Geralmente maciça a granular. Raramente em cristais.

R$\bar{3}$; a = 13,96, c = 9,34 Å; Z = 18, *ds*: 2,84(8), 2,63(9), 2,32(8), 1,849(8), 1,423(10).

Propriedades físicas. *Clivagem* {0001] boa. **D** $5\frac{1}{2}$. **d** 3,9-4,2. *Brilho* vítreo a resinoso. *Cor* amarela-esverdeada, vermelho-carne e marrom; branco quando puro. Transparente a translúcido. A maior parte da willemita proveniente de Franklin, Nova Jersey, mostra fluorescência quando sob luz ultravioleta. *Opticamente*: (+); ω= 1,691, ϵ= 1,719.

Composição e estrutura. ZnO 73,0% SiO_2 27,0 %, Mn^{+2} frequentemente substitui uma porção considerável do Zn (variedade manganesífera chamada *troostita*); Fe^{+2} pode também estar presente em pequena quantidade. A willemita é isoestrutural com a fenaquita, com tetraedros de SiO_4 e ZnO_4. Devido ao Zn^{+2} (raio = 0,60 Å) ser muito maior que o Be^{+2} (raio = 0,27 Å), a estrutura da willemita é expandida quando comparada com a fenacita.

Características diagnósticas. Reconhecida por sua associação com outros minerais portadores de zinco, tais como a franklinita e a zincita.

Ocorrência. A willemita é encontrada em mármores e pode ser resultado do metamorfismo de uma hemimorfita ou smithsonita primária. É também encontrada esparsamente como mineral secundário na zona de oxidação de depósitos de zinco.

Encontrada em Altenberg, perto de Moresnet, Bélgica; Tsumeb, Namíbia. A mais importante ocorrência, onde encontra-se grãos de willemita associados com grãos de franklinita e zincita imersos em calcita, é em Franklin, Nova Jersey. É também encontrada na Mina Merritt, Novo México e Tiger, Arizona.

Uso. Valioso minério de zinco em Franklin, Nova Jersey. Ocasionalmente utilizada como gema.

Nome. Em homenagem ao Rei da Holanda, Willem I (1553-1584).

GRUPO DA OLIVINA

A composição da maioria das olivinas pode ser representada pelo sistema CaO–MgO–FeO–SiO_2 (Fig. 19.1). A série mais comum neste sistema é a da *forsterita*, Mg_2SiO, até a *faialita* Fe_2SiO_4. Olivinas relativamente raras ocorrem também ao longo da ligação *monticellita*, $CaMgSiO_4$, até a *kirschsteinita*, $CaFe^{+2}SiO_4$. Muito pouca, ou nenhuma solução sólida existe entre estas duas séries. Mn^{+2} pode substituir o Fe^{+2}, formando uma série relativamente rara entre a faialita e a *tefroíta*, Mn_2SiO_4. A estrutura da olivina, com posições octaédricas *M1* e *M2* semelhantes, e tetraedros SiO_4 independentes, é apresentada na Fig. 18.4.

Membros da série forsterita-faialita são comuns como produtos primários de cristalizações de fusões (magmas) ricos em Mg e pobres em sílica. *Dunitos* e *peridotitos* são rochas com >90% de olivina e olivina mais piroxênio, respectivamente. Concentrações de olivina em rochas ígneas podem resultar de sua acumulação devida à deposição gravitacional durante a

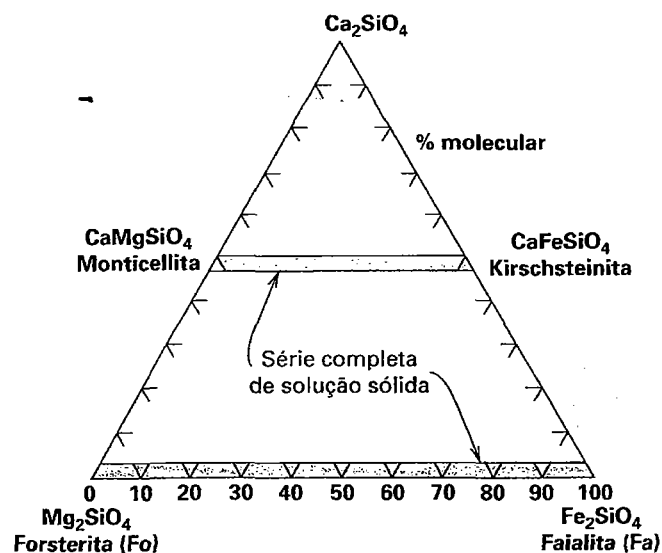



FIGURA 19.1 Composições da olivina no sistema Ca_2SiO_4-Mg_2SiO_4-Fe_2SiO_4.

cristalização da fusão. Membros série da forsterita-faialita são altamente refratários, como pode ser visto na Fig. 19.2 (ponto de fusão da forsterita = 1.890°C e da faialita = 1.205°C). Este diagrama representa uma série completa de solução sólida (veja Fig. 11.6 e discussão relacionada). Quando uma fusão com composição x (50% em peso de Fe_2SiO_4) é resfriada na curva liquidus, cristais de olivina de composição x_1 começarão a ser formados. O líquido, como resultado da cristalização de olivina rica em Mg, irá tornar-se mais rico em Fe, como mostrado pela seta mais superior. Isto, por sua vez, irá causar a cristalização de uma olivina rica em Fe, como é representado por x_2, até que finalmente toda a fusão cristaliza. Neste ponto, sob condições de equilíbrio, a composição final a cristalizar é de composição x_3, que é a mesma da composição original x. Zoneamento químico em olivinas com núcleos ricos em Mg

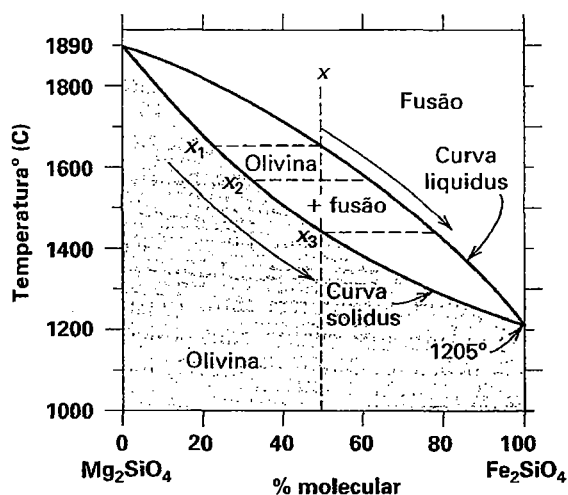



FIGURA 19.2 Diagrama composição-temperatura para o sistema Mg_2SiO_4-Fe_2SiO_4 em pressão atmosférica (veja também Fig. 11.6 e discussão relacionada).

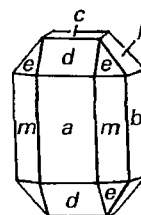



FIGURA 19.3 Olivina.

e bordas mais ricas em Fe é encontrado em rochas ígneas de alta temperatura. Este zoneamento é o resultado de uma cristalização em desequilíbrio na direção das setas na Fig. 19.2.

OLIVINA – $(Mg,Fe)_2SiO_4$

Cristalografia. Ortorrômbico; $2/m2/m2/m$. Cristais são geralmente a combinação de 3 prismas, três pinacoides e uma bipirâmide. Frequentemente achatados paralelamente tanto a {100} como a {010} (ver Fig. 19.3). Geralmente aparecem como grãos encaixados ou massas granulares.

Pbnm; $Z=4.Mg_2SiO_4$; a = 4,75, b = 10,20, c = 5,98 Å. Fe_2SiO_4; a=4,82, b=10,48, c= 6,09 Å. *ds*: para a olivina comum: 4,29(10), 2,41(8), 2,24(7), 1.734(8),1.498(7). d_{130} pode ser utilizado para determinar composições nesta série (ver Fig. 19.4a).

Propriedades físicas. *Fratura* concoidal. **D** $6\frac{1}{2}$ -7. **d** 3.27-4.37, aumentando com o aumento do teor em Fe (ver Fig. 19.4b). *Brilho* vítreo. *Cor* verde-amarelo claro a verde-oliva na forsterita (ver Estampa IV, nº 6; escura, verde-acastanhado mais intenso com o aumento do Fe^{+2}. Transparente a translúcido. *Óptica*: forsterita (+), outros (−). Para $Mg_{1,6}Fe_{0,4}SiO_4$; α= 1.674, β = 1,692, γ= 1,712, 2V = 87°; X=b, Z=a (ver Fig. 19.4b).

Composição e estrutura. Uma completa solução sólida existe da *forsterita* Mg_2SiO_4 até a *faialita* Fe_2SiO_4 (ver a Fig. 9.1). As olivinas mais comuns são mais ricas em Mg do que em Fe^{+2}. Um exemplo de uma análise de olivina recalculada é apresentada na Tabela 5.5. Composições intermediárias entre os membros finais forsterita (Fo) e faialita (Fa) são geralmente expressas como Fo_xFa_y, por exemplo, $Fo_{60}Fa_{40}$, o qual é abreviado para Fo_{60}. A estrutura da olivina é apresentada na Fig. 18.4 e discutida na página 438. Uma imagem ARMET da estrutura é apresentada na Fig. 19.5. Sob pressões muito altas, a estrutura da olivina transforma-se para um ou dois diferentes polimorfos de alta temperatura da estrutura do espinélio conhecidos como wadsleyita e ringwoodita, respectivamente (Fig. 19.6). A olivina é considerada abundante na porção mais superior do manto e ocorre como estrutura da perovshkita em grandes profundidades (ver Fig. 5.4 e textos relacionados).

Características diagnósticas. Geralmente identificada por seu brilho vítreo, fratura conchoidal, cor verde e natureza granular.

Ocorrência. A olivina é um mineral formador de rocha, variando em quantidade desde acessório até constituinte principal. Encontrada principalmente em rochas ricas em Mg, tal como o gabro, peridotito e basalto, coexistindo com plagioclásio e piroxênios. A rocha, *dunito*, é composta de 90% de

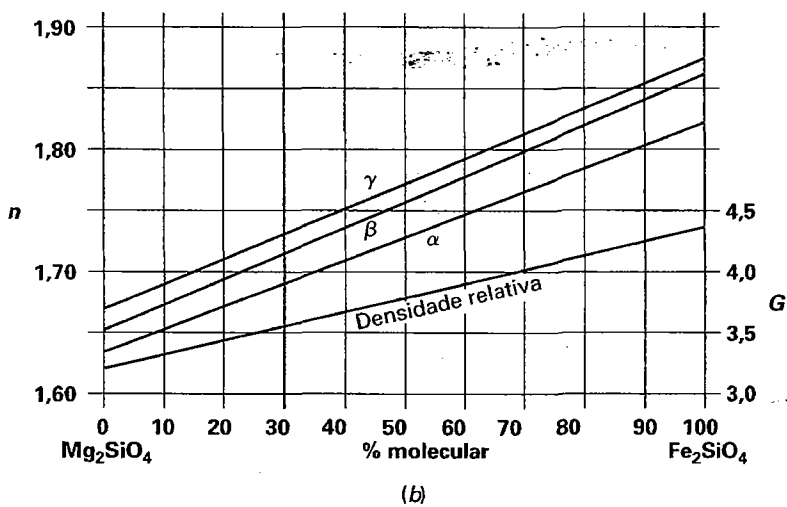
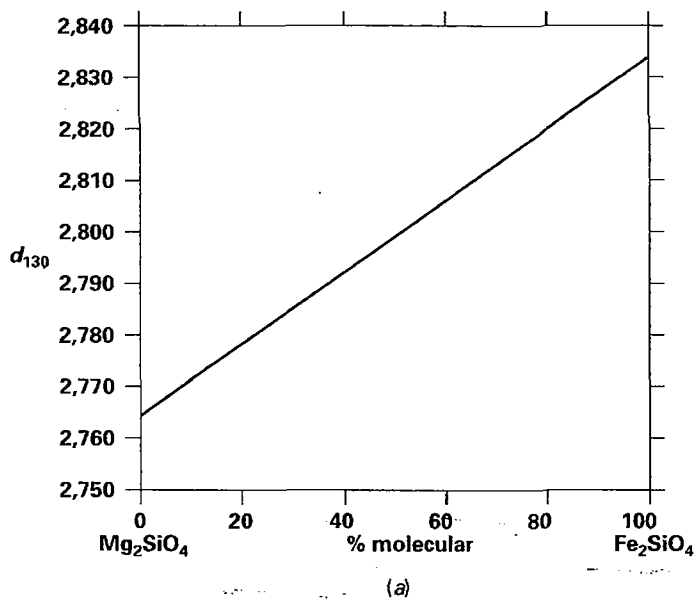



FIGURA 19.4 (A) Relação do espaçamento interplano de 130 (=d_{130}) e composição para a série forsterita-faialita. (De Deer, W., A. R., A. Howie, and J. Zussman. 1982. *Orthosilicates*, vol. 1A, Wiley, New York: e Longman, London.) (b) Variações dos índices de refração e densidade relativa com a composição.

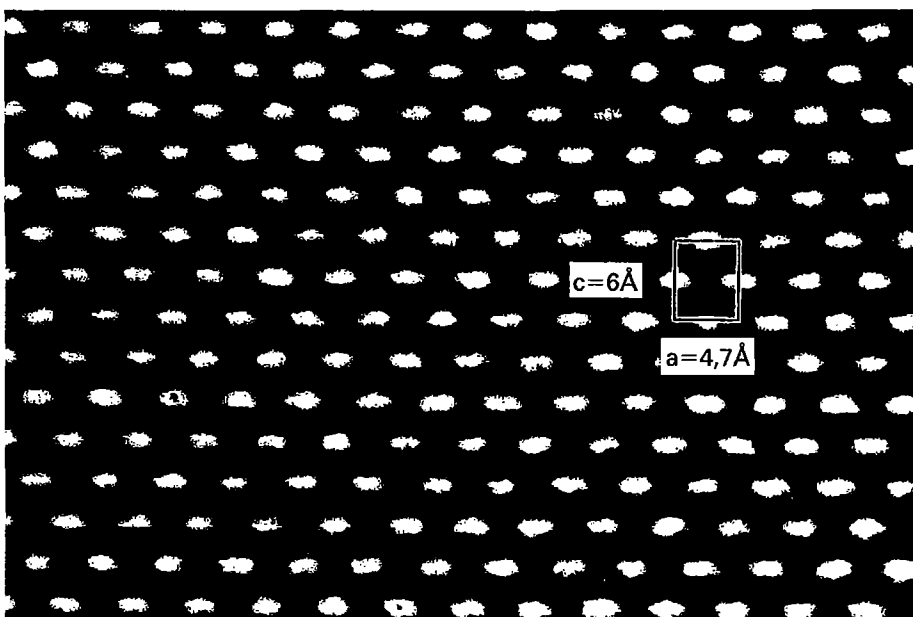



FIGURA 19.5 Imagem ao microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução de uma seção *a-c* da olivina, de composição $(Mg_{1,76}Fe_{0,24})SiO_4$. Uma cela unitária é delineada. Esta imagem mostra a natureza homogênea e altamente regular da estrutura deste cristal de olivina. (Cortesia de L. M. Wang, Universidade de Michigan.)

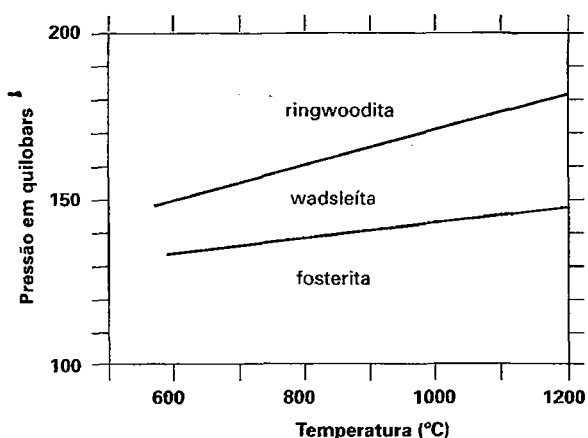
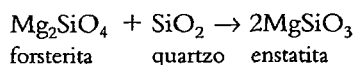
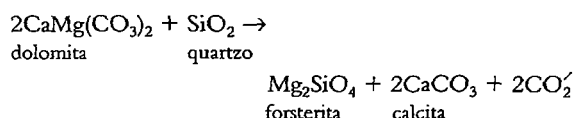



FIGURA 19.6 Os campos de estabilidade de vários polimortos de Mg_2SiO_4: fosterita, wadsleíta e Ringwoodita. (Adaptado de Suito, K. 1972. Phase transformations of pure Mg_2SiO_4 into a spinel structure under high pressures and temperatures. *Journal of Physics of the Earth* 20: 225–43.)

olivina. Forsterita não é estável na presença de SiO_2 livre e irá reagir com este formando piroxênios de acordo com a reação:

$$\underset{\text{forsterita}}{Mg_2SiO_4} + \underset{\text{quartzo}}{SiO_2} \rightarrow \underset{\text{enstatita}}{2MgSiO_3}$$

Encontrada como grãos vítreos em meteoritos rochosos e rochosos ferrosos. Ocasionalmente encontrada em calcários dolomíticos metamorfizados em alto grau, onde foi formada pela reação de alta temperatura:

$$\underset{\text{dolomita}}{2CaMg(CO_3)_2} + \underset{\text{quartzo}}{SiO_2} \rightarrow \underset{\text{forsterita}}{Mg_2SiO_4} + \underset{\text{calcita}}{2CaCO_3} + 2CO_2$$

Associada quase sempre com piroxênio, plagioclásio, magnetita, cromita e serpentina.

A variedade transparente é uma gema conhecida como *peridoto* (ver Estampa XI, nº I, Capítulo 20). Foi utilizada como gema em tempos antigos no Oriente, mas a origem exata das pedras não é conhecida. Peridoto é encontrado em Mianmar e no Paquistão, em grãos arredondados associados com a granada piropo em cascalhos superficiais do Arizona e Novo México, mas o material de melhor qualidade vem de Zebirget, uma ilha do Mar Vermelho. Cristais de olivina são encontrados nas lavas do Vesúvio. Grandes cristais alterados para serpentina vêm de Snarum, Noruega. Olivina ocorre em massas granulares em bombas vulcânicas no distrito Eifel, Alemanha e em muitas localidades no Arizona. Rochas duníticas são encontradas na montanha Dun, Nova Zelândia e com coríndon em depósitos da Carolina do Norte.

Alteração. Altera-se rapidamente a serpentinas, como *antigorita*, $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$. Magnesita $MgCO_3$, e óxidos de ferro formam-se ao mesmo tempo como resultado da alteração. Olivinas em rochas ígneas básicas metamorfizadas geralmente apresentam *coroas*, que são anéis concêntricos consistindo em piroxênio e anfibólio. Tais coroas são o resultado da instabilidade da olivina de alta temperatura quando em temperatura mais baixa, em ambientes contendo H_2O.

Uso. A variedade verde-clara, *peridoto*, é utilizada como gema. A olivina é utilizada como um mineral refratário para a indústria da fundição e para a manufatura de tijolos refratários.

Nome. O nome olivina deriva de sua cor verde oliva. *Crisólita* é um sinônimo para olivina. Peridoto é o nome antigo utilizado mas atualmente reervado para a variedade gemológica.

Espécies semalhantes. Outros raros membros do grupo olivina são *monticellita* $CaMgSiO_4$, um mineral de alta temperatura em calcários silicificados e dolomíticos metamorfizados; e *tefroíta*, Mn_2SiO_4.

GRUPO DAS GRANADAS – $(Mg^{+2}, Fe^{+2}, Mn^{+2})_3Al_2Si_3O_{12}$–$Ca_3(Fe^{+3}, Al^{+3}, Cr^{+3})_2Si_3O_{12}$ IV

O grupo das granadas inclui uma série de espécies isoestruturais (Tabela 19.1) com grupo espacial *Ia3d*; eles cristalizam na classe hexaoctaédrica do sistema isométrico e são semelhantes no hábito cristalino. O arranjo estrutural (ver Fig. 18.5) é tal que a população atômica das famílias de planos {100} e {111} é muito incompleta. Como resultado, o cubo e o octaedro, comuns na maioria dos sistemas de cristais isométricos hexaoctaédricos, são raramente encontrados nas granadas.

Cristalografia. Isométrico; $4/m\bar{3}2/m$. Formas comuns são o dodecaedro *d* (Fig. 19.7 e 19.8) e o trapezoedro, *n* (Fig. 19.7b), frequentemente em combinação (Figs. 19.7c, d, e 19.9). Hexaoctaedros são ocasionalmente observados (Fig. 19.7e). Outras formas são raras. Geralmente em cristais distintos; também aparece em grãos arredondados; granular maciça, grossa ou fina.

TABELA 19.1 Composições químicas e propriedades físicas das granadas

Espécies	Composição	*n*	d	Céla unitária (Å)
Piropo	$Mg_3Al_2Si_3O_{12}$	1,714	3,58	11,46
Almandina	$Fe_3Al_2Si_3O_{12}$	1,830	4,32	11,53
Spessartita	$Mn_3Al_2Si_3O_{12}$	1,800	4,19	11,62
Grossulária	$Ca_3Al_2Si_3O_{12}$	1,734	3,59	11,85
Andradita	$Ca_3Fe_2Si_3O_{12}$	1,887	3,86	12,05
Uvarovita	$Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$	1,868	3,90	12,00
Hidrogrossulária	$Ca_3Al_2Si_2O_8(SiO_4)_{1-m}(OH)_{4m}$; $m = 0–1$	1,734 a 1,675	3,59 a 3,13	11,85 a 12,16

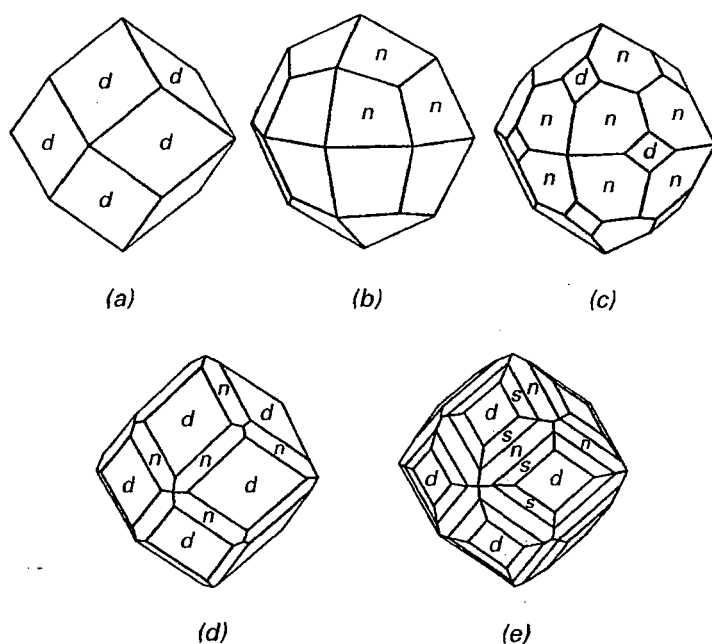



FIGURA 19.7 Cristais de granada

Ia3d; cela unitária (ver Tabela 19.1): $Z = 8$, *ds* para piropo: 2.89(8), 2,58(9), 1,598(9), 1,542(10), 1,070(8).

Propriedades físicas. **D** $6\frac{1}{2} - 7\frac{1}{2}$. **d** 3,5-4,3, variando com a composição (ver Tabela 19.1). *Brilho* vítreo a resinoso.

FIGURA 19.8 Granada andradita com faces dodecaédricas, de Markhi Khel, Nangahar, Afeganistão. Exemplar tem 5,5 cm de altura. (Fotografias por cortesia de Jeff Scovil, coleção © Jeff Scovil.)

Cor variando com a composição (ver o texto a seguir); mas geralmente vermelha, também marrom, amarela, branca, verde, preta. *Traço* branco. Transparente a translúcido.

Composição e estrutura. Composições da granada são expressas pela fórmula estrutural geral $A_3B_2(SiO_4)_3$ onde a posição *A* aloja Ca, Mg, Fe^{+2} ou Mn^{+2} e a posição *B* incorpora Al, Fe^{+3} e Cr^{+3} (ver Fig. 18.5 e página 468). As fórmulas das principais espécies são apresentadas na Tabela 19.1, com os índices de refração, densidade relativa, celas unitárias e composições para os membros finais. Há uma substituição extensiva entre o grupo das *piralspitas* que compreende *pi*ropo, *al*mandina, e *sp*essartita, com solução sólida primariamente no ponto *A* e Al^{+3} no ponto *B*: e também entre o grupo das *ugranditas* que compreende *uv*arovita, *gr*ossulária e *and*radita, com Ca^{+2} no lugar *A* e solução sólida primariamente no ponto *B*. Há relativamente pouca solução sólida entre estas duas categorias principais (ver Fig. 19.10 e grupos de granadas na pág. 468). Raramente os membros finais puros são encontrados. É difícil separar os membros finais sem uma análise química. Contudo, *piralspitas* e *ugranditas* são utilizadas para indicar a composição geral. Granadas hidratadas, como a hidrogrossulária, contêm 8,5% H_2O. Esta água, na forma de grupos $(OH)^{-4}_4$, substitui provavelmente tetraedros de (SiO_4) na estrutura, assumindo a substituição $Si^{+4} \rightleftarrows 4H^+$.

Estudos experimentais em altas pressões e temperaturas mostram que a estrutura da granada é estável em condições do manto inferior da Terra. Isto indica que as composições do tipo piropo são mais comuns nos regimes de *P* e *T* do manto (veja pág. 120).

Piropo, Mg_3Al_2. Algum Ca e Fe^{+2} geralmente estão presentes. A cor depende da solução sólida e pode ir do vermelho forte a quase preto. Frequentemente transparente e então utilizada como uma gema. O nome deriva da palavra grega que significa *semelhante ao fogo*. *Rodolita* é o nome dado a granadas que vão do rosa-avermelhado claro até púrpura, corres-

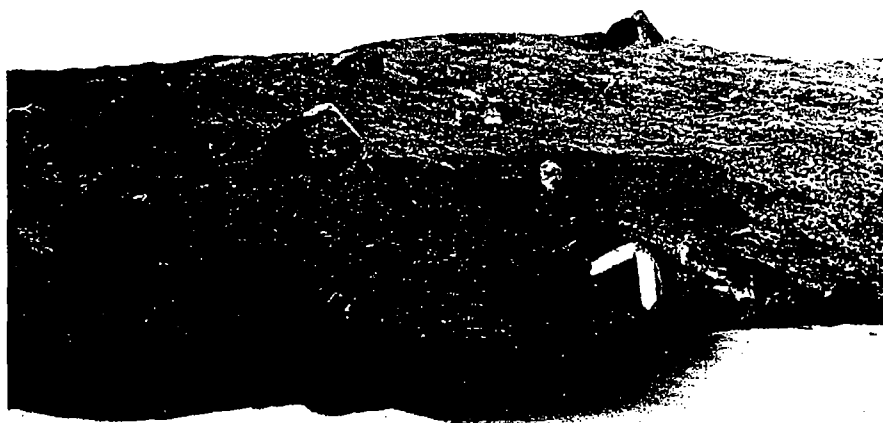



FIGURA 19.9 Cristais de granada em clorita-xisto.

pondendo em composição a duas partes de piropo e uma de almandina.

Almandina, Fe_3Al_2. Fe^{+3} pode substituir Al, e Mg e Mn pode substituir F^{+2}. A cor é um lindo vermelho forte, transparente na granada preciosa; vermelho acastanhado translúcido na granada comum; ver Estampa IV, nº7. Nome deriva de Alaband na Ásia Menor, onde antigamente granadas eram lapidadas e polidas.

Spessartita, Mn_3Al_2. Fe^{+2} geralmente substitui algum Mn^{+2} e Fe^{+2} algum Al. A cor é laranja a castanho e vermelho, dependendo da composição. O nome deriva da localidade alemã Spessart.

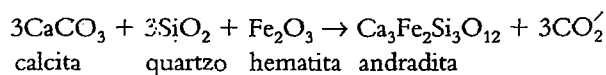
Grossulária, Ca_3Al_2 (*essonita, pedra-canela*). Frequentemente contem Fe^{+2} substituindo Ca e Fe^{+3} substituindo Al. Cor branca, verde, amarela, castanho-canela, vermelho-claro, dependendo da composição. O nome provém de um termo botânico para groselha, em alusão à cor verde-clara da grossulária original.

Andradita, $Ca_3Fe_2^{3+}$. Al pode substituir Fe^{+3}; Fe^{+2}, Mn^{+2} e Mg podem substituir o Ca. A cor varia de tonalidades do amarelo, verde, castanho a preto. *Demantoide* é uma variedade verde, brilhante, utilizada como gema. O nome refere-se ao mineralogista português José Bonifácio de Andrade e Silva.

Uvarovita, $Ca_3Cr_2^{3+}$. Cor verde-esmeralda. Nome associado ao Conde Uvarov.

Características diagnósticas. Granadas geralmente são reconhecidas pelos seus cristais com formas isométricas, suas durezas e suas cores. Densidade relativa, índice de refração e dimensão da cela unitária são utilizados conjuntamente e permitem distinguir membros do grupo.

Ocorrência. A granada é um mineral comum e amplamente distribuido; ocorre de forma abundante em algumas rochas metamórficas (ver Fig. 19.9) e como um constituinte acessório em algumas rochas ígneas. As *piralspitas* ocorrem em micaxistos, hornblendaxistos e gnaisses. É frequentemente utilizada como um mineral índice para delimitar isógradas em rochas metamórficas. Encontrada em diques pegmatíticos, mais raramente em rochas graníticas. *Piropo* ocorre em rochas ultrabásicas, tais como os peridotitos ou kimberlitos e nos serpentinitos deles derivados. As granadas, que coexistem com piroxênios e cianita nos eclogitos, variam em composição do piropo à almandina. A *almandina* é uma granada comum em rochas metamórficas, resultando do metamorfismo regional dos sedimentos ricos em Al. É também uma granada detrítica de ampla ocorrência em rochas sedimentares. As *ugranditas* são encontradas em rochas metamórficas ricas em cálcio. A *spessartita* ocorre em depósitos de escarnitos e em assembleias ricas em óxidos de Mn contendo rodonita, óxidos de Mn, e assim por diante. A *grossulária* é encontrada predominantemente como um produto de metamorfismo regional ou de contato de calcários impuros. Os *andraditos* ocorre em ambientes geológicos semelhantes àqueles da grossulária. Pode ser resultado do metamorfismo de calcários silicosos impuros, pela reação:

$$\underset{\text{calcita}}{3CaCO_3} + \underset{\text{quartzo}}{3SiO_2} + \underset{\text{hematita}}{Fe_2O_3} \rightarrow \underset{\text{andradita}}{Ca_3Fe_2Si_3O_{12}} + 3CO_2$$

Melanita, uma variedade preta da andradita, ocorre em rochas ígneas alcalinas. *Uvarovita* é a mais rara deste grupo de granadas e é encontrada em serpentina associada com cromita. A melhor ocorrência conhecida é Outokumpu, Finlândia.

Piropo é uma gema de qualidade encontrada com grãos límpidos de olivina (peridoto) em areias de superfície próximo de Fort Defiance, divisa Novo México–Arizona. Uma localidade próximo de Měrunice (Meronitz), República Tcheca, é famosa pelas gemas de piropo. Almandina com qualidade de gema é encontrada no nordeste da Índia, Sri Lanka e Brasil. Belos cristais, embora na maior parte opacos demais para lapidar, são encontrados num micaxisto do Rio Stikine, Alasca. A grossulária é pouco utilizada em joalheria, mas essonita, ou pedra-canela, de boas dimensões e cores é encontrada no Sri Lanka. A spessartita de cor laranja-tangerina é encontrada na Namíbia e utilizadas como gema.

Alteração. Granadas frequentemente alteram-se a outros minerais, particularmente talco, serpentina e clorita. Pseudomorfos de clorita sobre granada são comuns.

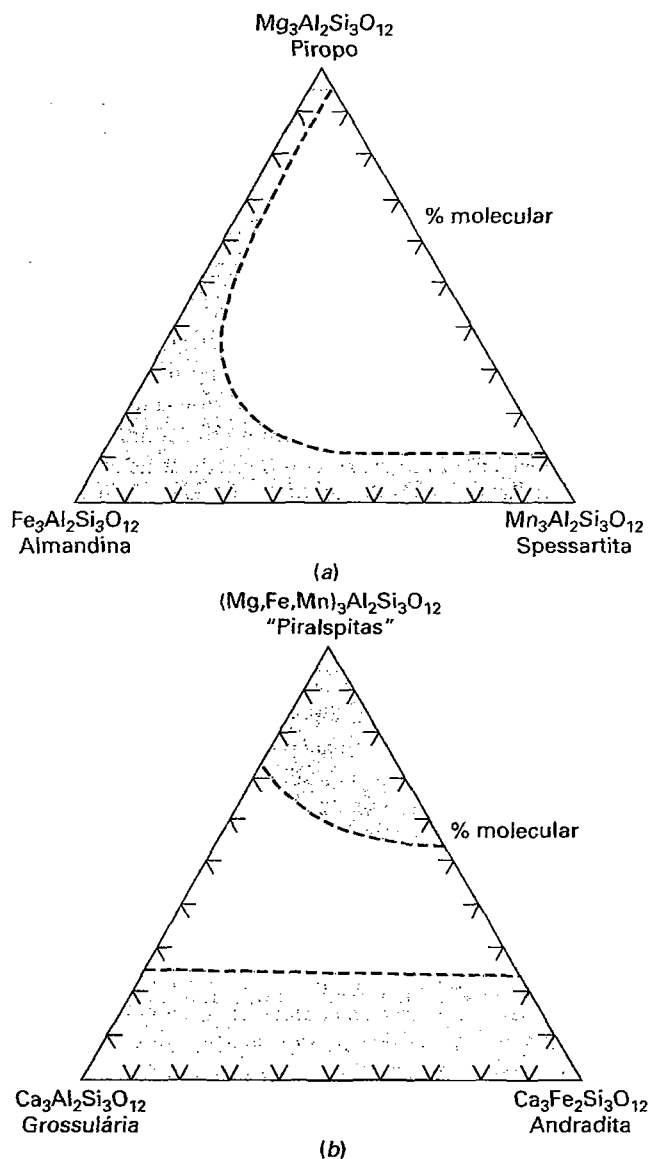



FIGURA 19.10 (a) A extensão da solução sólida em granadas do grupo das piralspitas: piropo-almandina-spessartita. (b) Há somente solução sólida limitada entre os membros dos grupos das piralspitas e ugranditas; ugrandita representa uvarovita-grossulária-andradita.

Uso. Todas as espécies, exceto uvarovita, são usadas como gemas (ver Estampa XI, n°2, Capítulo 20). A mais valiosa é a andradita verde, conhecida como *demantoide*, a qual vem dos Montes Urais, Rússia. Na Montanha Gore, Nova York, são minerados grandes cristais de almandina em um anfibolito. As fraturas angulosas incomuns e a elevada dureza das granadas fazem com que sejam desejadas para uma variedade de abrasivos, incluindo lixas.

Nome. *Granada* é derivada da palavra latina *granatus*, que significa *como um grão*.

ZIRCÃO – $ZrSiO_4$

Cristalografia. Tetragonal; $4/m2/m2/m$. Cristais geralmente mostram uma combinação simples de prismas e bipirâmides, $a\{010\}$ e $e\{011\}$, mas $m\{110\}$ e uma bipirâmide ditetragonal também é observada (Fig. 19.11). Geralmente em cristais, também em grãos irregulares.

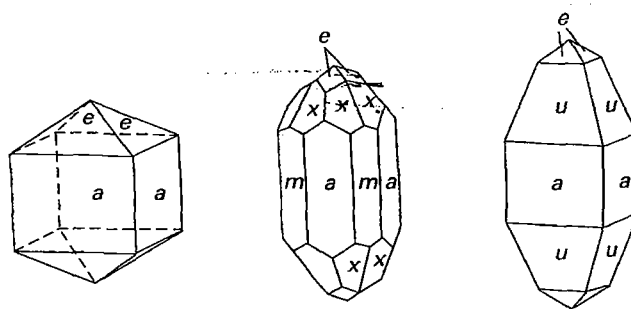



FIGURA 19.11 Cristais de zircão.

$I4_1/amd$; a = 6,60, c = 5,98 Å; Z=4. ds:4,41(7), 3,29(10), 2,58(8), 1,710(9).

Propriedades físicas. *Clivagem* {010} pobre. **D** $7\frac{1}{2}$. **d** 4,68. *Brilho* adamantino. *Cor* comumente tons de castanho, ver Estampa IV, n°8; também incolor, cinza, verde, vermelho. *Traço* incolor. Geralmente translúcido; em alguns casos transparente. *Óptica:* (+), ω + 1,923–1,960, ϵ = 1,968–2,015. Zircão metamicto, n=1,78.

Composição e estrutura. Para $ZrSiO_4$, ZrO_2 67,2%, SiO_2 32,8%. O zircão contém algum háfnio, chumbo, urânio e REEs. Embora a quantidade seja geralmente pequena (1 a 4%), análises têm relatado até 24% de HfO_2. A estrutura do zircão é apresentada na Fig. 19.12. Zr está na coordenação 8 com oxigênio na forma de poliedros semelhantes a cubos distorcidos. Os oito oxigênios rodeando cada Zr pertencem a seis diferentes tetraedros de SiO_4. Embora a estrutura do zircão seja resistente ao ataque químico normal, frequentemente há um estado metamicto (ver página 309). Isto é ocasionado por danos na estrutura a partir do Th e U, os quais estão presentes em pequenas quantidades em muitos zircões.

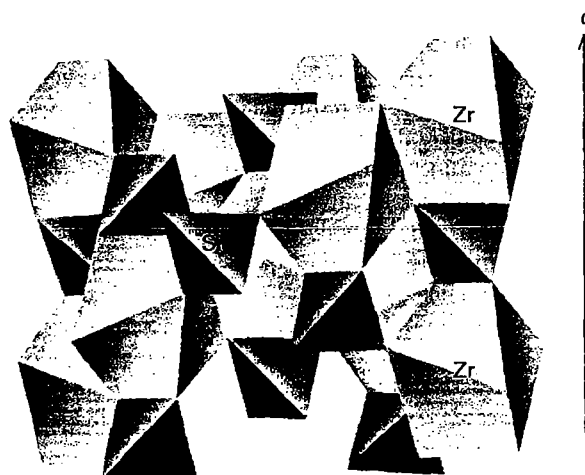



FIGURA 19.12 Estrutura do zircão, $ZrSiO_4$, consistindo em tetraedros de SiO_4 independentes e cubos de ZrO_8 distorcidos. (Redesenhado de Z. Toltai, *Polyhedral Structure Models*. University of Minnesota, Minneapolis).

A "autoirradiação" a partir do decaimento do U e do Th produz como resultado final um vidro isótropo com redução de aproximadamente 16% na densidade e uma diminuição do índice de refração (ver Figs. 12.19 e 12.20).

Características diagnósticas. Geralmente reconhecido por sua forma cristalina característica, cor, dureza, e elevada densidade relativa.

Ocorrência. Zircão é um mineral comum e amplamente distribuído em todos os tipos de rocha. É especialmente comum em rochas silicosas tais como os granitos, granodioritos, sienitos, e monzonitos, e muito comum nos nefelinas-sienitos. Encontrado também em mármores, gnaisses e xistos. Pelo fato de o zircão ser um composto químico estável, é um mineral acessório comum em muitos sedimentos. Suas características na fração mineral pesada dos arenitos são sempre úteis na avaliação da proveniência. O zircão é frequentemente encontrado como grãos arredondados em areias de rios e de praias, frequentemente com ouro. Zircão tem sido produzido a partir de areia de praia da Austrália, Brasil e Flórida.

Zircões gemológicos são encontrados nas areias dos riachos em Maura, Sri Lanka, e em conglomerados auríferos nos Montes Urais, Rússia e Austrália. Em grandes cristais provém de Madagascar. Encontrado nos nefelinassienitos da Noruega. Encontrado nos Estados Unidos nos condados de Orange e St. Lawrence, em Nova York: em quantidades consideráveis nas areias dos condados de Hendersen e Buncombe, Carolina do Norte. Grandes cristais têm sido encontrados no condado de Renfrey, Ontario, Canadá.

Uso. Quando transparente, serve como gema. É incolor em algumas espécies, mas mais frequentemente de uma cor acastanhada ou vermelho-laranja. Azul não é uma cor comum para o zircão, mas pode ser obtida por tratamento térmico. As pedras incolores, amareladas, pretas são chamadas de *jargão* pelo fato de que, embora lembrem diamante, elas não têm valor. Servem como fonte do óxido de zircônio, que é uma das substâncias mais refratárias conhecidas. Platina, que funde a 1755°C, pode ser fundida em cadinhos de óxido de zircônio.

Ofuscando suas outras aplicações desde 1945 está o uso do zircão como fonte de zircônio metálico. O metal zircônio puro é utilizado na construção de reatores nucleares. Sua baixa absorção de nêutrons, associada com a resistência a altas temperaturas e excelente resistência à corrosão, o faz um interessante metal para este propósito.

Grãos do mineral zircão em rochas ígneas, metamórficas ou sedimentares, são geralmente utilizados para determinações radiométricas das idades. A rocha mais antiga datada teria sido formada 4,4 bilhões de anos atrás com base no zircão detrítico da região de Jack Hills, na Austrália Ocidental (Wilde et al., 2001).

Nome. O nome é muito antigo e acredita-se que seja derivado das palavras persas *zar, gold* e *gun*, identificando a cor.

Espécies semelhantes. *Torita*, $ThSiO_4$ é um isoestrutural do zircão. Geralmente é castanho-avermelhada a preta, hidratada e radioativa.

GRUPO Al_2SiO_5

Os três polimorfos de Al_2SiO_5 são *andaluzita*, $Al^{[6]}Al^{[5]}SiO_5$ (grupo espacial *Pnnm*), *sillimanita*, $Al^{[6]}Al^{[4]}SiO_5$ (grupo espacial *Pbnm*) e *cianita*, $Al^{[6]}Al^{[6]}SiO_5$ (grupo espacial $P\bar{1}$). As estruturas dos três polimorfos foram discutidas nas páginas 468-470 e suas estruturas são apresentadas nas Figs. 18.6 e 18.7. Todos os três minerais são encontrados em rochas aluminosas metamorfizadas, tais como os micaxistos. As relações de estabilidade dos três polimorfos foram definidas experimentalmente, como apresentado na Fig. 19.13. Estes campos de estabilidade são importantes na determinação das condições *P-T* de terrenos com metamorfismo de contato e regional. Rochas ricas em alumínio tendem a formar sillimanita em áreas de alta temperatura e regionalmente metamorfizadas. Andaluzita é frequentemente encontrada em auréolas de metamorfismo de contato, e cianita é identificada em áreas de metamorfismo de alta pressão. Quando os três polimorfos ocorrem juntos, condições *P-T* da rocha de origem são inferidas como próximas de 500°C e 3,5 Kb (ver a Fig. 19.13). Todos os três polimorfos são facilmente reconhecidos em amostra de mão, em rochas de granulometria média a grossa. A facilidade de reconhecimento destes minerais e a sua presença em xistos têm permitido o seu uso como minerais-índices na definição de zonas metamórficas, como uma função da temperatura e da pressão. Sillimanita pode ser utilizada para definir zonas metamórficas que foram submetidas a temperaturas de 500°C ou superiores (ver Fig. 19.13). As zonas metamórficas são denominadas conforme o mineral-índice presente, por exemplo, zona da sillimanita, zona da cianita. Os limites entre as diferentes zonas são chamadas de *isógradas*. Cianita, que tem **d** = 3,55 a 3,66 (quando comparada com **d** = 3,23 da sillimanita e **d** = 3,16 – 3,20 para a andaluzita) apresenta a estrutura mais densa dos três polimorfos e seu campo de estabilidade está posicionado na porção de baixo *T* e alta *P* (Fig. 19.13). A andaluzita tem o maior volume específico e é o polimorfo estável nas mais baixas condições de pressão.

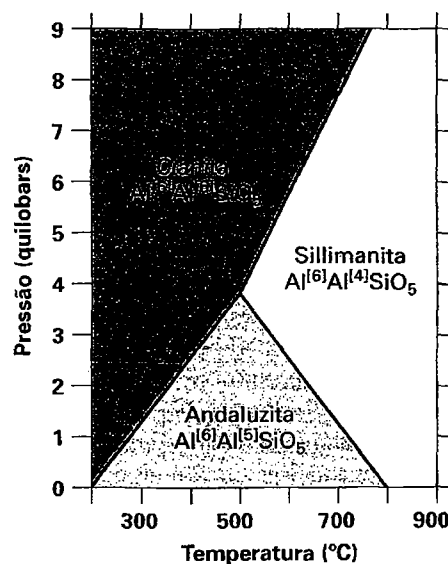



FIGURA 19.13 Campos de estabilidade experimentalmente determinados para os polimorfos do Al_2SiO_5. (De Holdaway, M.J. 1971. Stability of andalusite and the aluminum silicate stability diagram. *American Journal of Science* 271:97-131: ver também *Orthosilicates, Reviews in Mineralogy*, 1980. Mineralogical Society of America. Washington, D.C., 190.)

ANDALUZITA – Al_2SiO_5

Cristalografia. Ortorrômbico; $2/m2/m2/m$. Geralmente ocorre em cristais de granulometria grossa, aproximadamente como prismas quadrados terminados por {001}.

Pnnm; a=7,78, b=7,92, c=5,57 Å; Z=4.*ds*: 4,53(10), 3,96(8), 2,76(9), 2,17(10), 1,46(10)

Propriedades físicas. *Clivagem* {110} boa. **D** $7\frac{1}{2}$. **d** 3,16-3,20. *Brilho* vítreo. *Cor* branca quando puro, vermelho-carne, castanho-avermelhado, verde-oliva com impurezas. A variedade *quiastolita* tem inclusões de grafita arranjadas de maneira regular formando um desenho em forma de cruz (ver Fig. 19.14 e Estampa IV, nº 9). Transparente a translúcido. *Óptica*: (−), α = 1,632, β= 1,638, γ= 1,643; 2V= 85°; X=c, Z=a. Em alguns cristais há forte pleocroísmo; X vermelho, Y e Z verde a incolor; $r>v$.

Composição e estrutura. Al_2O_3 63,2%, SiO_2 36,8%. A estrutura consiste em cadeias octaédricas de AlO_6 paralelas a c, ligadas de modo cruzado por tetraedros de SiO_4 e poliedros de AlO_5 (ver a Fig. 18.7b). Al substituindo Mn até em 38% em peso.

Características diagnósticas. Caracterizada pelos prismas aproximadamente quadrados e dureza. Quiastolita é facilmente reconhecida pelas inclusões simetricamente arranjadas.

Alteração. Pseudomorfos de moscovita sobre andaluzita são comuns.

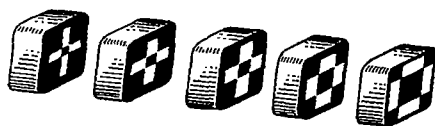
Ocorrência. A andaluzita é tipicamente formada em auréolas de contato de intrusões ígneas em rochas ricas em Al. Aqui, geralmente coexiste com cordierita, granada e micas. Andaluzita pode ser encontrada em associação com cianita, ou sillimanita, ou ambos em terrenos regionalmente metamorfizados. Tais ocorrências podem refletir variações na P e T durante o metamorfismo, bem como a lentidão das transições polimórficas reconstrutivas (ver página 295).

Ocorrências notáveis estão na Andaluzia, Espanha; no Tirol Austríaco; em cristais gemológicos e em cascalhos retrabalhados pela água em Minas Gerais, Brasil. Cristais de quiastolita são encontrados em Bimbowrie, sul da Austrália. Nos Estados Unidos, encontrada nas Montanhas Brancas perto de Laws, Califórnia, no condado de Delaware, Pensilvânia, e no Maine. Quiastolita é encontrada em Westford, Lancaster, e Sterling, Massachusetts, e também na Califórnia.

Uso. A andaluzita tem sido minerada em grandes quantidades na Califórnia para uso na manufatura de velas de ignição e outras porcelanas de elevada natureza refratária. Quando transparente serve como gema.

Nome. De Andaluzia, uma província da Espanha.

SILLIMANITA – Al_2SiO_5

Cristalografia. Ortorrômbico. $2/m2/m2/m$. Ocorre em cristais longos e delgados, sem terminações distintas, ver Estampa V, nº1; frequentemente em grupos paralelos; muitas vezes fibroso e denominado de *fibrolita*.

Pbnm; a=7,44, b= 7,60, c=5,75 Å; Z=4.*ds*:3,32(10), 2,49(7), 2,16(8), 1,677(7), 1,579(7).

Propriedades físicas. *Clivagem* {010} perfeita. **D** 6-7. **d** 3,23. *Brilho* vítreo. *Cor* branca. Transparente a translúcido. *Óptica*: (+), α= 1,657, β=1,658, γ=1,677; 2V = 200, X=b, Z=c; $r>v$.

Composição e estrutura. Componentes óxidos como na andaluzita. A estrutura consiste em cadeias paralelas ao eixo c de AlO_6 unindo tetraedros de SiO_4 e AlO_4, que se alternam ao longo da direção c (ver Fig. 18.7a).

Características diagnósticas. Caracterizada pelos cristais delgados com uma direção de clivagem.

Ocorrência. A sillimanita ocorre em rochas ricas em alumínio metamorfizadas em alta temperatura, tais como almandina-sillimanita-biotitaxistos e sillimanita-cordieritagnaisses. Forma-se pela quebra da estaurolita e/ou moscovita e é utilizada como um mineral índice para metamorfismo de alto grau. Em rochas pobres em sílica pode estar associada com coríndon.

Localidades notáveis para sua ocorrência são Maršová (Marschendorf), República Tcheca; Fasa, Tirol Austríaco; Bodenmais, Bavária; e Freiberg, Saxônia, Alemanha; Ihosy, Madagascar; e em massas retrabalhadas pela água em areias diamantíferas de Minas Gerais, Brasil. Nos Estados Unidos, encontrado em Worcester, Massachusetts: em Norwich e Willimantic, Connecticut; e em New Hampshire.

Nome. Em honra de Benjamin Silliman (1799-1864), professor de química da Universidade de Yale.

Espécies semelhantes. *Mullita*, um composto não estequiométrico de composição aproximada $Al_6Si_2O_{13}$, é rara como um mineral mas comum nos sistemas sintéticos Al_2O_3-SiO_2 de alta temperatura. *Dumortierita*, $Al_7O_3(BO_3)(SiO_4)_3$, tem sido utilizada na manufatura de porcelana de alta temperatura.

FIGURA 19.14 Seções sucessivas através de um cristal de quiastolita (andaluzita).

CIANITA – Al_2SiO_5

Cristalografia. Triclínico; $\bar{1}$. Geralmente em cristais longos, tabulares, raramente com terminações; ver Estampa V, nº2. Em agregados laminados.

$P\bar{1}$; a=7,10, b=7,74, c=5,57 Å; α= 90°6′, β= 101°2′, γ= 105°45′; Z = 4. *ds*:3,18(10), 2,52(4), 2,35(4), 1,93(5), 1,37(8).

Propriedades físicas. *Clivagem* {100} perfeita. **D** 4 paralelo ao comprimento dos cristais, 7 em ângulos retos com esta direção. **d** 3,55-3,66. *Brilho* vítreo a perolado. *Cor* geralmente azul, devido ao titânio, branco quando puro. Também, em alguns casos, cinza ou verde. Cor pode ser com riscos irregulares e manchas. *Óptica*: (−); α=1,712, β= 1,720, γ= 1,728; 2V=82°; $r > v$.

Composição e estrutura. Componentes óxidos como na andaluzita. A estrutura consiste em cadeias octaédricas de AlO_6 paralelas a c e octaedros de AlO_6 e tetraedros de SiO_4 entre as cadeias (veja a Fig. 18.6). Substituições de Ti e de Cr por Al.

Características diagnósticas. Caracterizada pelos seus cristais laminados, boa clivagem, cor azul, e diferentes durezas em diferentes direções.

Ocorrência. A cianita é tipicamente o resultado de metamorfismo regional de rochas aluminosas e está sempre associada com granada, estaurolita e coríndon. Ocorre tam-

FIGURA 19.15 Cristais laminados de cianita e estaurolita prismática (escuro) em micaxisto. St. Gotthard, Suíça (Museu de Mineralogia de Harvard).

bém em alguns eclogitos (rochas com piroxênios do tipo onfacita associadas com granadas ricas em piropo) e em ocorrências de granadas-onfacitas-cianitas em chaminés kimberlíticas. Ambos os tipos de rocha refletem altas a muito altas pressões de origem. Cristais de excepcional qualidade são encontrados em St. Gothard, Suíça (Fig. 19.5); no Tirol austríaco; em Minas Gerais, Brasil; e em Pontivy e Morbihan, França. Depósitos comerciais localizam-se na Índia, Quênia, e nos Estados Unidos, na Carolina do Norte e Geórgia.

Uso. A cianita é utilizada, como a andaluzita, na manufatura de velas de ignição e outras porcelanas altamente refratárias. Cristais transparentes podem ser utilizados como gema.

Nome. Derivado da palavra grega *kyanos*, significando *azul*.

TOPÁZIO – $Al_2SiO_4(F,OH)_2$ IV

Cristalografia. Ortorrômbico, $2/m2/m2/m$. Geralmente em cristais prismáticos terminados por bipirâmides, $\{0kl\}$ e $\{h0l\}$ prismas e pinacoide basal (ver Fig. 19.16 e Estampa V, nº3). Faces prismáticas verticais são frequentemente estriadas. Geralmente em cristais (veja Fig. 19.17), mas também em massas; granulares, grossos ou finos.

Pbnm; a=4,65, b=8,80, c=8,40 Å; Z = 4. *ds*:3,20(9), 2,96(10), 2,07(9) 1,65(9), 1,403(10).

Propriedades físicas. *Clivagem* $\{001\}$ perfeita. **D** = 8. **d** 3,4-3,6. *Brilho* vítreo. *Cor* incolor, amarelo, rosa, amarelo vinho, azulado, esverdeado. Transparente a translúcido. *Óptica*: (+); α=1,606-1,629, β= 1,609-1,631, γ= 1,616-1,638; 2V=48°-68°; $X = a, Y = b$, ; $r > v$.

Composição e estrutura. $Al_2SiO_4(OH)_2$ contém Al_2O_3 56,6% SiO_2 33,4% e H_2O 10,0%. A maior parte do $(OH)^-$ é normalmente substituída por F^-, sendo que o conteúdo máximo de F^- está em 20,7%. A estrutura do topázio consiste em cadeias paralelas ao eixo *c* dos octaedros de AlO_4F_2, que são ligadas de modo cruzado por tetraedros de SiO_4 independentes. Este arranjo é morfologicamente expresso pelo hábito prismático [001]. A clivagem perfeita $\{001\}$ do topázio passa através da estrutura sem a quebra das ligações Si-O; somente as ligações Al-O e Al-F são quebradas. A estrutura é relativamente densa, pois está baseada no empacotamento fechado do oxigênio e do flúor; este esquema de empacotamento não é *nem cúbico nem hexagonal, mas mais complexo, ABAC.*

Características diagnósticas. Reconhecido principalmente por sua forma cristalina, clivagem basal, dureza (8) e alta densidade relativa.

Ocorrência. O topázio é um mineral formado por fluidos ricos em flúor durante os últimos estágios de cristalização das rochas ígneas silicosas. Encontrado em cavidades de lavas riolíticas e granitos; mineral característico de pegmatitos, especialmente aqueles com estanho. Associado a turmalina, cassiterita, apatita e fluorita; também com berilo, quartzo, mica e feldspato. Encontrado em algumas localidades como seixos rolados em areias de corrente.

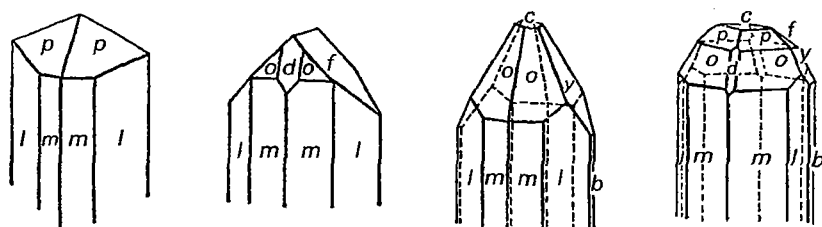



FIGURA 19.16 Cristais de topázio.

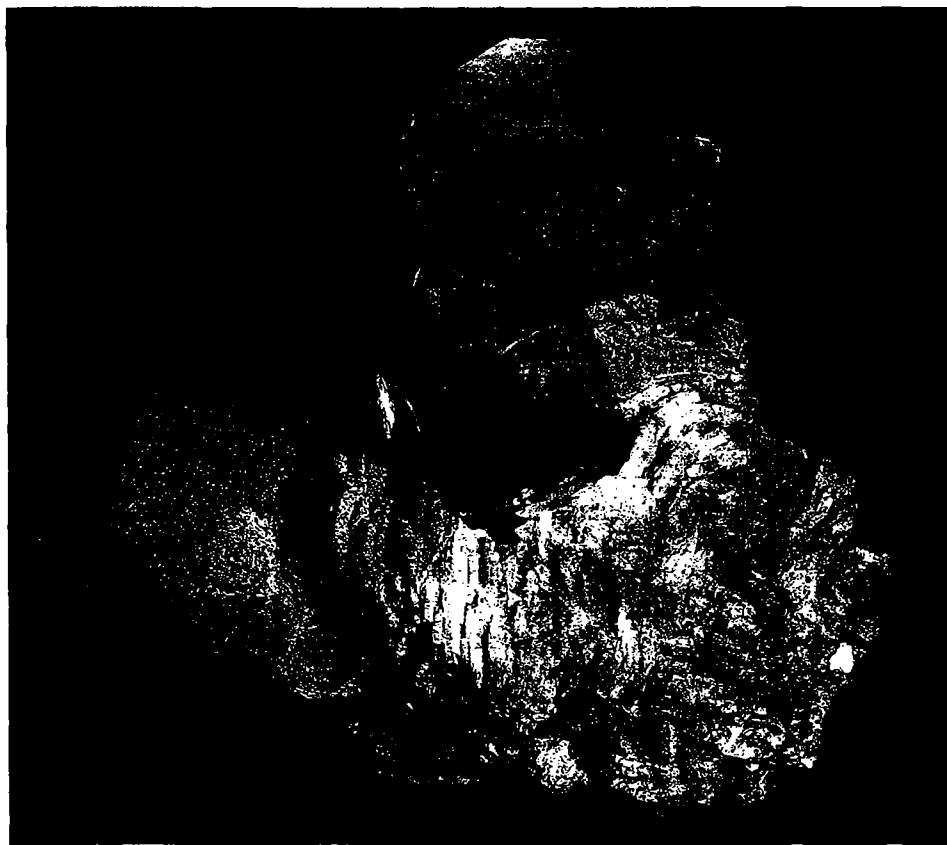



FIGURA 19.17 Cristais de topázio no feldspato, Sibéria, Rússia (Museu de Mineralogia de Harvard).

Localidades notáveis por sua ocorrência estão na Rússia, no distrito de Nerchinsk, na Sibéria, em grandes cristais amarelo-vinho, em Mursinsk, Montanhas Urais, em cristais azul-claros (Fig. 19.17); na Saxônia, Alemanha; em várias localidades produtoras de estanho; províncias Omi e Miro, Japão; e em San Luis Potosi, México. Minas Gerais, Brasil, tem sido a principal fonte de topázio amarelo com qualidade de gema.* Nos anos de 1940, muitos cristais grandes e bem formados de topázio incolor foram encontrados lá; o maior cristal pesa 596 libras. Nos Estados Unidos, tem sido encontrado em Pikes Peak, próximo de Florissant e Nathrop, Colorado; Thomas Range, Utah; Streeter, Texas; condado de San Diego, Califórnia; Stoneham e Topsham, Maine; Amelia, Virginia; e Jefferson, Carolina do Sul.

Uso. Como gema. Frequentemente vendido como "topázio precioso" para diferenciar do quartzo citrino, geralmente chamado de topázio.** A cor das pedras varia, sendo incolor, amarelo-vinho, castanho dourado, azul-claro e rosa (veja Estampa XI, nº3, Capítulo 20). O topázio de cor mais azul escura resulta da irradiação e tratamento térmico de material incolor (ver Estampa XI, nº4, Capítulo 20).

Nome. Derivado de Topazion, o nome de uma ilha do Mar Vermelho, originalmente aplicado para outras espécies.

Espécies semelhantes. *Danburita*, $Ca(B_2Si_2O_8)$, um membro dos tectosilicatos, apresentando forma de cristais e propriedades físicas que são semelhantes àquelas apresentadas pelo topázio. Este pode ser diferenciado do topázio pelo teste de boro.

* N. de R.T.: A única atualmente.

** N. de R.T.: Estima-se que 80% das gemas vendidas como topázio sejam átrimo.

ESTAUROLITA – $Fe_{3-4}Al_{18}Si_8O_{48}H_{2-4}$ IV

Cristalografia. Monoclínico; $2/m$ com β=90,0-90,45° (pseudo-ortorrômbico). Cristais prismáticos com formas comuns {110}, {010}, {001} e {101} (Figs. 19.15 e 19.18a). Maclas cruciformes são comuns sendo de dois tipos: (1) com plano de macla {031} onde os dois indivíduos cruzam-se aproximadamente a 90° (Fig. 19.18b); (2) com plano de macla {231} onde eles se cruzam a 60° (Fig. 19.18c). Em alguns casos, ambos os tipos são combinados em um grupo maclado. Geralmente em cristais; raramente maciço.

$C2/m$; a=7,83, b=16,62, c=5,65 Å; β= 90,0-90,45°; Z =2. *ds*:3,01(8), 2,38(10), 1,974(9), 1,516(5), 1,396(10).

Propriedades físicas. D 7-7½. **d** 3,65–3,75. *Brilho* resinoso a vítreo quando inalterada; opaca quando alterada ou impura. *Cor* castanho-avermelhado, ver Estampa V, nº2. Translúcida. *Óptica*: (+); α=1,739–1,747, β= 1,745–1,753, γ= 1,752–1,761; 2V=82°–88°; X = b (incolor), Y = a (amarelo-claro), Z= c (amarelo-escuro); $r > v$.

Composição e estrutura. FeO 16,9;% Al_2O_3 53,9%; SiO_2 28,2%; H_2O 1,6% para o membro final; puro Fe_4-H_2. Estaurolitas naturais mostram uma variação composicional restrita; contudo, Zn, Li, Co, Mg, Al e vacâncias substituem Fe^{+2} até uma baixa porcentagem, e quantidades menores de Cr e Ni podem estar presentes. Conteúdo de hidrogênio varia

FIGURA 19.18 Estaurolita.

de 2,6-4,2 apfu (átomos por fórmula unitária), principalmente como uma função de *P* e *T*; estaurolita de elevado *P* contém mais H, elevado *T* contém menos H. Estaurolita rica em Mg é conhecida em rochas metamórficas com *P* ultraelevado. Membros finais com Mg, Co e Zn já foram sintetizados. Substituições comuns incluem: $2H^+ \rightleftarrows R^{+2}$, $R^{+2} \rightleftarrows Fe^{+2}$, $3Li + Al^{+3} \rightleftarrows 3R^{+2}$, onde R é um cátion divalente. A estrutura foi descrita como consistindo em camadas de cianita com composição 8 Al_2SiO_5 (octaedros AlO_6 em cadeias paralelas ao eixo *c*) alternando-se com camadas de Fe-Al-O-OH ao longo de [010], embora a camada de óxido seja mais complicada. Cadeias de octaedros compartilhando o Al da aresta (como o rutilo) extendem-se ao longo de [001] (Fig. 19.19). Fe na coordenação tetraédrica compartilha vértices com octaedros adjacentes e assume um padrão de zigue-zague em cada lado da cadeia. Hidrogênio é unido a um O do octaedro de alumínio; quando H está presente, Al está tipicamente ausente naquele octaedro. Isto permite o ordenamento da estrutura. Si ocupa tetraedros isolados (Fig. 19.19). Variação em β correlaciona-se com utilização de octaedros de Al e ordem/desordem; monoclínico na posição *T*, provavelmente ortorrômbico (*Ccmm*) em alta *T*.

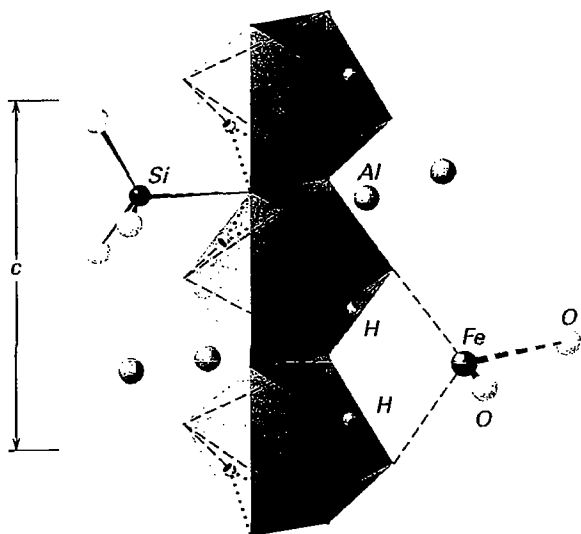



FIGURA 19.19 Uma parte da estrutura da estaurolita mostrando a camada de hidróxido de ferro. Octaedros compartilhando Al da aresta ao longo do eixo *c* são unidos por tetraedros contendo Fe e Si primários. O hidrogênio é unido ao octaedro quando as posições do Al e do Fe estão vagas, o que permite uma ordem local (modificado de Holdaway et al., 1986).

Características diagnósticas. Reconhecido por seus cristais e maclas típicos. Diferencia-se da andaluzita pelo seu prisma obtuso e cor.

Ocorrência. A estaurolita é formada durante metamorfismo de grau médio de rochas ricas em alumínio e é encontrada tipicamente associada com granadas piralspitas, moscovita e biotita. Pode desenvolver-se na cianita em orientação paralela (veja Fig. 10.11a). A estaurolita forma-se a partir do cloritoide em baixos graus de metamorfismo e transforma-se em sillimanita e granada em graus mais elevados. Devido a sua estabilidade *P-T* limitada, geralmente é utilizada como um mineral índice para o grau médio de rochas metamórficas aluminosas.

Ocorrências notáveis são Monte Campione, Suíça, e em grandes cristais maclados na Bretanha, França; na Escócia e próximo de Taos, Novo México. Outras localidades nos Estados Unidos estão no noroeste do Maine, New Hampshire, Carolina Norte, Georgia, Tennessee, Virgínia, Novo México e Montana.

Uso. As maclas de ângulo reto são vendidas como amuletos sob o nome de "pedra da fada", mas a maioria das cruzes oferecidas para venda são imitações moldadas a partir da rocha finamente granulada e resinada, ou são moldadas em plástico.

Nome. Derivado da palavra grega *stauros*, significando cruz, em alusão às maclas em forma de cruz.

Grupo da humita

O grupo da humita inclui os seguintes quatro membros:

Norbergita	$Mg_3(SiO_4)(F,OH)_2$
Condrodita	$Mg_5(SiO_4)_2(F,OH)_2$
Humita	$Mg_7(SiO_4)_3(F,OH)_2$
Clinohumita	$Mg_9(SiO_4)_4(F,OH)_2$

Todas as quatro espécies têm estruturas, propriedades físicas e químicas semelhantes. A estrutura dos membros do grupo da humita está intimamente relacionado àquela da olivina com camadas paralelas a {100}, a qual tem o arranjo atômico da olivina, e alternando camadas de composição $Mg(OH,F)_2$. Por exemplo, a composição da norbergita pode ser reescrita para expressar este acamamento como $Mg_2SiO_4 \cdot Mg(OH,F)_2$. A substituição do F pelo OH é extensiva, mas membros finais com hidroxila são desconhecidos. Os membros deste grupo são restritos na sua ocorrência e são encontrados preferencialmente em calcários e dolomitos metamorfizados e metassomatizados, e escarnitos associados com depósitos minerais. Aqui, somente condrodita, o membro mais comum do grupo da humita, é discutido em detalhe.

Condrodita – $Mg_5(SiO_4)_2(F,OH)_2$

Cristalografia. Monoclínico; 2/*m*. Cristais são frequentemente complexos e com muitas formas. Geralmente em grãos isolados. Também maciça.

$P2_1/c$; a=7,89, b=4,74, c=10,29; β= 109°; Z =2. *ds*:3,02(5), 2,76(4), 2,51(5), 2,26(10), 1,740(7).

Propriedades físicas. **D** 6-6½. **d** 3,1-3,2. *Brilho* vítreo a resinoso. *Cor* amarela-clara a vermelha. Translúcida. *Óptica*: (+); α=1,592-1,615, β= 1,602-1,627, γ= 1,621-1,646; 2V=71°-85°; Z= b, Xc=25°; $r > v$.

Composição e estrutura. A composição da condrodita pode ser reescrita como $2Mg_2SiO_4 \cdot Mg(OH,F)_2$ para refletir na estrutura camadas de tipo olivina e brucita. As duas substituições principais são Mg pelo Fe^{+2} e F pelo OH. A substituição do Fe é limitada a aproximadamente 6% em peso em FeO.

Características diagnósticas. Caracterizada pela sua cor amarelo-clara a vermelha e sua associação mineral no mármore. Os membros do grupo da humita não podem ser distinguidos um dos outros sem a aplicação de testes ópticos.

Ocorrência. A condrodita ocorre mais comumente em calcários dolomíticos metamorfizados. A associação mineral, incluindo flogopita, espinélio, pirrotita e grafita, é altamente característica. Em depósitos de escarnitos, é encontrada com wollastonita, forsterita e monticellita. Localidades notáveis para a condrodita são Monte Somma, Itália; Paragas, Finlândia; e Kafveltorp, Suécia. Nos Estados Unidos, é comum nos depósitos de magnetita Tilly Foster perto de Brewster, Nova York.

Nome. Condrodita vem da palavra grega *chondros*, significando *um grão*; em alusão a sua ocorrência como grãos isolados. Humita é o nome em homenagem a Sir Abraham Hume.

Datolita – $CaB(SiO_4)(OH)$

Cristalografia. Monoclínico; 2/*m*. Cristais são aproximadamente equidimensionais com três direções axiais e frequentemente com um desenvolvimento complexo (Fig. 19.20). Geralmente em cristais. Também granular grosso a fino. Compacta e maciça, lembrando porcelana não vitrificada.

$P2_1/a$; a=4,83, b=7,64, c=9,66; β= 90°9′; Z =4. *ds*:3,76(5), 3,40(3), 3,11(10), 2,86(7), 2,19(6).

Propriedades físicas. **D** 5-5½. **d** 2,8-3,0. *Brilho* vítreo. *Cor* branca, quase sempre com uma leve tonalidade esverdeada. Transparente a translúcida. *Óptica*: (−); α=1,624, β= 1,652, γ= 1,668; 2V=74°; Y = b, Z= c; $r > v$.

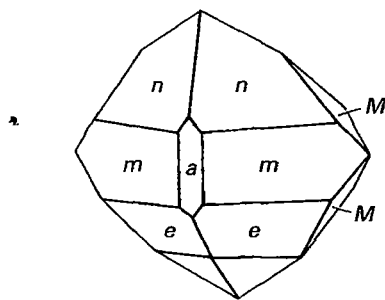



FIGURA 19.20 Datolita.

Composição e estrutura. CaO 35,0%, B_2O_3 21,8%, SiO_2 37,6%, H_2O 5,6% A estrutura pode ser vista como consistindo em camadas independentes de SiO_4 e tetraedros de $B(O,OH)_4$ paralelos a {100}. As camadas são unidas por Ca em coordenação 8 (6 oxigênios e 2 grupos de OH). Apesar da estrutura semelhante a camadas, a datolita não tem uma clivagem conspícua.

Características diagnósticas. Caracterizada pelo brilho vítreo, cor verde-clara, e seus cristais com muitas faces.

Ocorrência. A datolita é um mineral secundário geralmente encontrado em cavidades de basalto e rochas semelhantes. Associada com zeolitas, prehnita, apofilita e calcita. Localidades notáveis são Andreasberg, Montanhas Harz, Alemanha; na Itália próximo a Bolonha, e em Seiser Alpe e Theiso, Trentino; e Arendal, Noruega. Nos Estados Unidos, ocore em Massachusetts, Connecticut, e Nova Jersey, particularmente em Westfield, Massachusetts, e Bergen Hill, Nova Jersey. Massas de datolita semelhantes à porcelana, algumas brancas e algumas vermelhas com cobre nativo disseminado, foram encontradas nos depósitos de cobre do Lago Superior.

Nome. Derivado de uma palavra grega significando *para dividir*, em referência ao caráter granular da variedade maciça.

TITANITA (esfênio) – $CaTiO(SiO_4)$

Cristalografia. Monoclínico; 2/*m*. Cristais em forma de cunha resultantes de uma combinação de {001}, {110} e {111} (Fig. 19.21). Pode ser lamelar ou maciça.

$C2/c$; a=6,56, b=8,72, c=7,44; β= 119°43′; Z =4. *ds*:3,23(10), 2,99(9), 2,60(9), 2,27(3), 2,06(4).

Propriedades físicas. *Clivagem* {110} distinta. Partição em {100} pode estar presente. **D** 5-5½. **d** 3,40-3,55. *Brilho* resinoso a adamantino. *Cor* cinza, marrom, verde, amarelo, preto. Transparente a translúcida. *Óptica*: (+); α=1,900, β= 1,907, γ= 2,034; 2V=27°; Y = b, $Z \wedge c$=51°; $r > v$.

Composição e estrutura. CaO 28,6%, TiO_2 40,8%, SiO_2 30,6%. Pequenas quantidades de terras-raras, Fe, Al, Mn, Mg e Zr podem estar presentes. A estrutura da titanita é apresentada na Fig. 19.22. Ela consiste em octaedros de TiO_6 compartilhando arestas e formando cadeias enroladas paralelas ao eixo *a*. Estas cadeias são ligadas por tetraedros isolados de SiO_4. Este arcabouço octaédrico-tetraédrico produz cavidades que alojam Ca em um coordenação 7.

Características diagnósticas. Caracterizada pelos cristais em forma de cunha e intenso brilho. A dureza é inferior à da estaurolita, mas superior a da esfalerita.

Ocorrência. Titanita em pequenos cristais é um mineral acessório comum em granitos, granodioritos, dioritos,

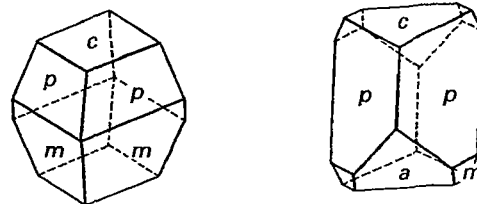



FIGURA 19.21 Cristais de titanita.

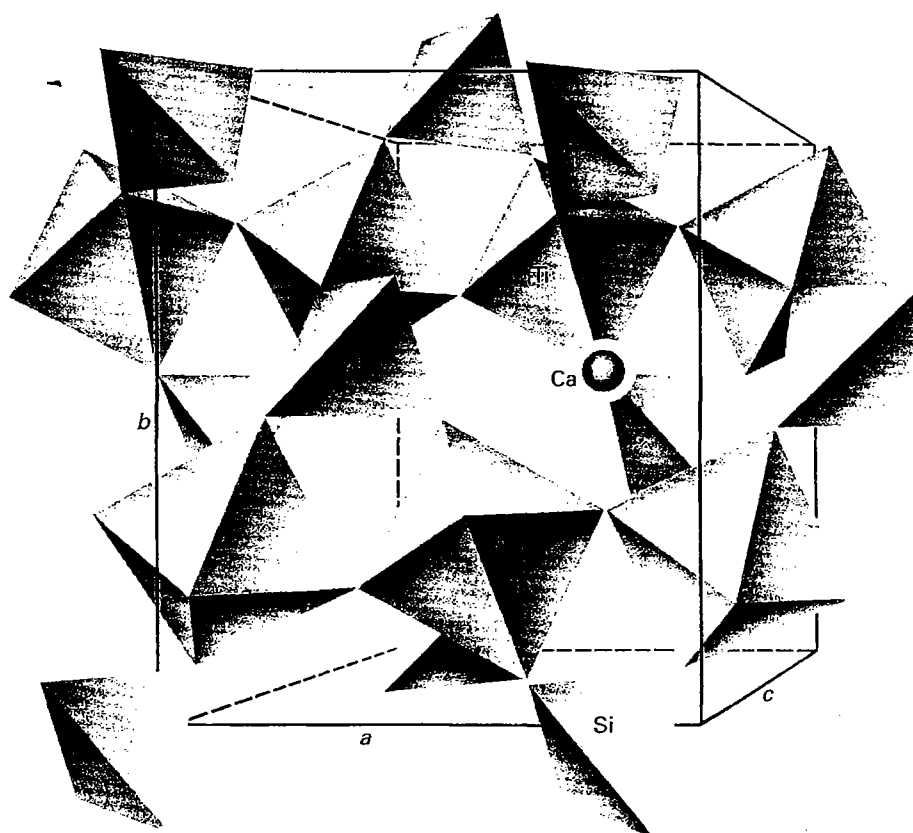



FIGURA 19.22 Estrutura do cristal de titanita (esfênio) mostrando tetraedros de Si, octaedros de Ti, e uma coordenação 7 para a posição do Ca. Os eixos delimitam uma cela unitária. (De Papike, J. J. 1987. Chemistry of the rock-forming silicates: Ortho, ring, and single-chain structures. *Reviews of Geophysics* 25: 1483-1526.)

sienitos, nefelinassienitos. É encontrada em grandes cristais em rochas metamórficas; anfibolitos, cloritaxistos e mármores. Também encontrada com minérios de ferro, piroxênio, anfibólio, escapolita, zircão, apatita, feldspato e quartzo.

A mais notável ocorrência de titanita está na península de Kola, Rússia, onde é associada com apatita e sienito nefelínico. É minerada como uma fonte de titânio. É encontrada em cristais em Tavetsch, Binnental e St. Gotthard, Itália; região de Vohemar-Ambilobé, Madagascar; e Arendal, Noruega. Nos Estados Unidos, em Diana, Rossie, Fine, Pitcairn e Edenville, Nova York; e Riverside, Califórnia. Também em lugares diversos como Ontário e Quebec, Canadá.

Uso. Como fonte de óxido de titânio para pigmento em tintas. Em menor proporção, como gema.

Nome. Em referência ao seu conteúdo de titânio. O elemento titânio foi denominado com base nos Titãs, os primeiros filhos mitológicos da Terra.

Espécies semelhantes. *Benitoíta*, $BaTiSi_3O_9$, um ciclosilicato, ocorrendo em asssociação com *netunita*, $KNa_2Li(Fe,Mn)_2Ti_2O_2(Si_4O_{11})_2$, um complexo inossilicato, em San Benito, Califórnia. *Astrofilita*, *enigmatita*, *lamprofilita* e *fersmanita* são silicatos raros contendo Ti encontrados em associação com rochas alcalinas. *Benitoíta* é uma gema da importância secundária.

Cloritoide – $(Fe,Mg)_2Al_4O_2(SiO_4)(OH)_4$ IV

Cristalografia. Geralmente monoclínico, $2/m$; pode ser também triclínico. Raramente em cristais tabulares distintos, geralmente maciço e grosseiramente foliado. Também em pequenas escamas, pequenas placas ou em tufos radiais.

$C2/c$; a=9,52, b=5,47, c=18,19; β= 101°39′; Z =4. ds:4,50(10), 4,45(10), 3,25(6), 2,97(8), 2,70(7), 2,46(9).

Propriedades físicas. *Clivagem* {001} boa (inferior àquela das micas), produzindo flocos quebradiços. **D** $6\frac{1}{2}$ (muito mais duro do que a clorita). **d** 3,5-3,8. *Brilho* nacarado. *Cor* verde-escura, verde-acinzentado, cinza-azulado, frequentemente verde-grama em placas muito finas. *Traço* incolor. *Óptica*: (+); α=1,713-1,730, β= 1,719-1,734, γ= 1,723-1,740; 2V=36°-60°; $X = b$, $Z \wedge c$=2°-30°. Pleocroísmo forte: Z verde-amarelo, Y azul-indigo, X verde-oliva.

Composição e estrutura. Para o membro final Fe^{+2}, SiO_2 23,8%, Al_2O_3 40,5%, FeO 28,5% e H_2O 7,2%. Todo cloritoide tem algum Mg substituindo Fe^{+2}, mas a sua substituição é limitada. Mn^{+2} substitui Fe^{+2} produzindo a espécie conhecida como *ottrelita*. Fe^{+3} substitui em certa proporção o Al. A estrutura do cloritoide está apresentada na Fig. 19.23. Pode ser descrita como consistindo em duas camadas octaédricas fortemente empacotadas: uma camada do tipo brucita com composição $[(Fe,Mg)_2AlO_2(OH)_4]^{-1}$ e outra de composição tipo coríndon $[Al_3O_8]^{-7}$. Estas camadas se alternam na direção do eixo c. Tetraedros isolados de SiO_4 unem as camadas de brucita e de coríndon. O tetraedro SiO_4 não ocorre em camadas contínuas, como nas micas e na clorita. Estudos mostram que o cloritoide reage para estaurolita com o aumento da temperatura, de acordo com a reação: cloritoide + Al_2SiO_5→estaurolita + quartzo + fluido.

Características diagnósticas. O cloritoide é difícil de ser distinguido da clorita, à qual é geralmente associado. Quando em feixes radiais, a cor torna-se diagnóstica. Estudos ópticos tornam-se necessários para uma identificação segura.

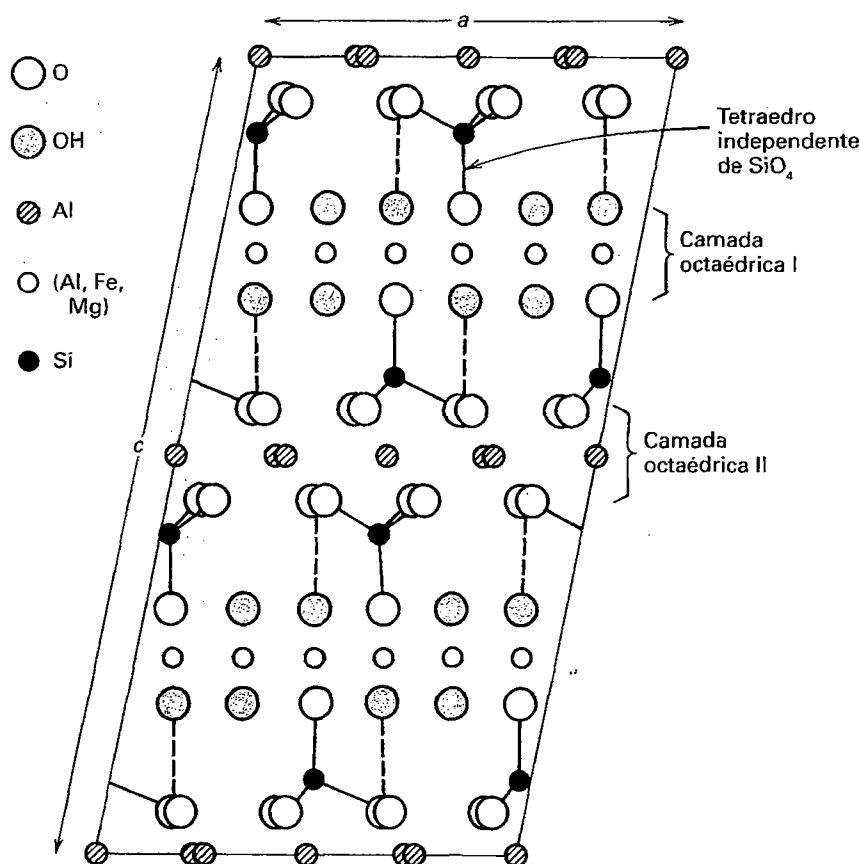



FIGURA 19.23 A estrutura monoclínica do cloritoide projetada em (010). A camada octaédrica (I) tem uma composição aproximada $[Fe^{+}{}_2{}^{2}AlO_2(OH)_4]^{-1}$ com algum Mg^{+2} e Mn^{+2} substituídos por Fe^{+2}; a camada octaédrica (II) tem a composição de $[Al_3O_8]^{-7}$. Tetraedros isolados unem estas camadas. (De Harrison, F.W., e G.W. Brindley, 1957. The crystal structure of chloritoid. *Acta Cristallographica* 10:77-82.)

Ocorrência. O cloritoide é um constituinte incomum de rochas aluminosas ricas em ferro sob metamorfismo regional de baixo a médio grau. Geralmente ocorre como cristais associados com moscovita, clorita, estaurolita, granada e cianita. O cloritoide original foi descrito em Kosoibrod, nos Montes Urais, Rússia. É geralmente encontrado em rochas da fácies xisto verde: não é incomum em Vermont, norte de Michigan e na Escócia.

Nome. O cloritoide é denominado assim por sua aparência superficial semelhante à clorita.

Sorossilicatos

Mais de 70 minerais já foram identificados neste grupo com os blocos construtores fundamentais de dois tetraedros de sílica unidos através de uma ponte única de oxigênio. A maior parte deles é rara. Esta seção descreve seis espécies, das quais os membros do *grupo do epídoto* e a *vesuvianita* são os mais importantes.

Hemimorfita*	$Zn_4(Si_2O_7)(OH)_2{\cdot}H_2O$
Lawsonita	$CaAl_2(Si_2O_7)(OH)_2{\cdot}H_2O$
Grupo do epídoto	
Clinozoisita	$Ca_2Al_3O(SiO_4)(Si_2O_7)(OH)$
Epídoto	$Ca_2(Fe^{+3}, Al)Al_2O(SiO_4)(Si_2O_7)(OH)$
Allanita	$X_2Y_3O(SiO_4)(Si_2O_7)(OH)$
Vesuvianita	$Ca_{19}(Al,Mg,Fe)_{13}(Si_2O_7)_4(SiO_4)_{10}(O,OH,F)_{10}$

HEMIMORFITA – $Zn_4(Si_2O_7)(OH)_2 \cdot H_2O$

Cristalografia. Ortorrômbico; *mm*2. Cristais geralmente tabulares e paralelos a {010}. Eles mostram faces prismáticas e são terminados na porção superior geralmente por uma combinação de domos e pédio, e abaixo por uma pirâmide (Fig. 19.24), formando cristais polares. Os cristais são frequentemente divergentes, originando grupos arredondados com leves reentrâncias recortadas entre os cristais individuais, formando articulações ou massas do tipo crista de galo. Também mamelonar, estalactítica, maciça e granular.

*Imm*2, a=8,38, b=10,72, c=5,12Å; Z =2. *ds*:6,60(9), 5,35(6), 3,30(8), 3,10(10), 2,65(5).

Propriedades físicas. *Clivagem* {110} perfeita. **D** $4\frac{1}{2}$ -5. **d** 3,4-3,5. *Brilho* vítreo. *Cor* branca a cinza, em alguns casos com tom azulado ou esverdeado; também amarelo a castanho. Transparente a translúcida. Fortemente piroelétrica e piezoe-

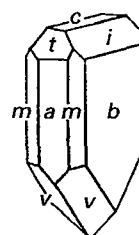



FIGURA 19.24 Hemimorfita.

létrica. *Óptica*: (+); α=1,614, β= 1,617, γ= 1,636; 2V=46°; $X = b$, $Z = c$; $r > v$.

Composição e estrutura. ZnO 67,5%, SiO_2 25,0%, H_2O 7,5%. Pequenas quantidades de Fe e Al podem estar presentes. A estrutura contém grupos de Si_2O_7 unidos por tetraedros de $ZnO_3(OH)$. O tetraedro nos grupos de Si_2O_7 tem suas bases paralelas a {001} e todos os seus ápices apontam na mesma direção ao longo do eixo *c*. Esta orientação origina o caráter polar de estrutura. Cada grupo OH é unido a dois íons Zn^{+2}. Moléculas de H_2O estão em cavidades entre os tetraedros. As moléculas H_2O são continuamente perdidas por aquecimento da hemimorfita acima de 500°C. Nesta temperatura, todas as moléculas de H_2O são retiradas e somente os grupos (OH) são retidos. Estes somente podem se retirados em temperaturas muito elevadas com a destruição da estrutura cristalina.

Características diagnósticas. Caracterizadas pelo agrupamento de cristais. Lembra o prehnita, mas tem uma densidade relativa maior.

Ocorrência. Hemimorfita é um mineral secundário encontrado em porções oxidadas de depósitos de zinco, associados com smithsonita, cerussita, anglesita e galena.

Uma localidade notável por sua ocorrência é Chihuahua, México. Nos Estados Unidos, é encontrada em Sterling Hill, Ogdensburg, Nova Jersey; Friedensville, Pensilvânia; White County, Virginia; com os depósitos de zinco do sudoeste do Missouri; Leadville, Colorado; Montanhas Organ, Novo México; e Montanhas Elkhorn, Montana.

Uso. Minério de zinco.

Nome. Da característica hemimórfica dos cristais. O mineral foi antigamente denominado *calamina*.

Lawsonita – $CaAl_2(Si_2O_7)(OH)_2 \cdot H_2O$

Cristalografia. Ortorrômbico; 222. Geralmente em cristais prismáticos ou tabulares. Frequentemente com macla polissintética em {110}.

$C222_1$;*a*=8,79, *b*=5,84, *c*=13,12Å; *Z* =4. *ds*:4,17(5), 3,65(6), 2,72(10), 2,62(7), 2,13(7).

Propriedades físicas. *Clivagem* {010} e {110} boas. **D** 8. **d** 3,09. *Cor* incolor, azul-claro a cinza azulado. *Brilho* vítreo a graxo. Translúcido. *Óptica*: (+); α=1,665, β= 1,674, γ= 1,684; 2V=84°; $X = a$, $Z = c$; $r > v$.

Composição e estrutura. A composição da lawsonita é a mesma da anortita, $CaAl_2Si_2O_8$, + H_2O. A estrutura consiste em octaedros de (AlO,OH) unidos por grupos de Si_2O_7. Ca^{+2} e moléculas de H_2O estão posicionadas entre os poliedros.

Características diagnósticas. A lawsonita é caracterizada por sua elevada dureza e minerais associados.

Ocorrência. Lawsonita é um típico mineral de metamorfismo de alta pressão de rochas basálticas (fácies glaucofano) associado com clorita, epídoto, titanita, glaucofano, granada e quartzo. A localidade-tipo está na Península Tiburon, Baía de São Francisco, Califórnia. É um constituinte comum de gnaisses e xistos formados em baixa temperatura e elevada pressão.

Nome. Em honra do professor Andrew Lawson, da Universidade da Califórnia.

Espécies semelhantes. *Ilvaita*, $CaFe_2^{+2}Fe^{+3}O(Si_2O_7)(OH)$, está relacionado à lawsonita com uma estrutura similar, embora não idêntica.

Grupo do epídoto

A estrutura e cristaloquímica do grupo são discutidas na página 470 (ver também as Figs. 18.9 e 18.10).

CLINOZOISITA – $Ca_2Al_3O(SiO_4)(Si_2O_7)(OH)$
EPÍDOTO – $Ca_2(Al,Fe)Al_2O(SiO_4)(Si_2O_7)(OH)$

Cristalografia. Monoclínico; 2/*m*. Cristais são geralmente alongados paralelamente a *b* com um proeminente desenvolvimento das faces na zona [010], originando um aspecto prismático (Figs. 19.25 e 19.26). Estriado paralelamente a *b*. Maclas segundo {100} são comuns. Geralmente em granulometria fina a grossa; também fibroso.

$P2_1/m$;*a*=8,98, *b*=5,64, *c*=10,22Å; β= 115°24';*Z* =2. *ds*:5,02(4), 2,90(10), 2,86(6), 2,53(6), 2,40(7).

Propriedades físicas. *Clivagem* {001} perfeita e {100} imperfeita. **D** 6-7. **d** 3,25 a 3,45. *Brilho* vítreo. *Cor* epídoto: verde-pistache a verde-amarelado a preto; clinozoisita: verde-claro a cinza. Transparente a translúcido. *Óptica*: índices de refração e birrefringência aumentam com o teor em Fe. Clinozoisita: (+): α=1,670, β= 1,674-1,725, γ= 1,690-1,734; 2V=14-90°; Y=*b*, $X \wedge c$= −2° *a* −7°; $r > v$. Epídoto: (−): α=1,715-1,751, β= 1,725-1,784, γ= 1,734-1,797; 2V=64-90°; Y=*b*, $X \wedge c$= 1° a -5°; $r > v$. Absorção $Y > Z > X$. Cristais transparentes podem mostrar forte absorção da luz comum.

Composição e estrutura. Uma completa série de solução sólida extende-se da clinozoisita ($Al:Fe^{+3}$ = 3:0) ao epídoto ($Al:Fe^{+3}$ = 2:1). *Piemontita*, $Ca_2Mn^{+3}Al_2O(SiO_4)(Si_2O_7)(OH)$, é isoestrutural com epídoto e clinozoisita, mas contém predominantemente Mn^{+3} em vez de Fe^{+3} ou Al^{+3} na posição exterior do Al das cadeias da estrutura do epídoto. A estrutura do epídoto foi discutida na página 470 e é ilustrada na Fig. 18.9.

Características diagnósticas. O epídoto é caracterizado por sua cor verde-pistache e uma clivagem perfeita. Piemontita por sua cor rosa e clivagem.

Ocorrência. O epídoto forma-se sob condições de metamorfismo regional da fácies epídoto-anfibolito. Associações características da actinolita-albita-epídoto-clorita ocorrem na porção superior da fácies xisto verde. Epídoto também se forma durante o metamorfismo retrogrado do plagioclásio, piroxênio e anfibólio. O epídoto é comum em calcários metamorfizados com granadas ricas em cálcio, diopsídio, vesuvianita e calcita. *Epidotização* é um processo de alteração em

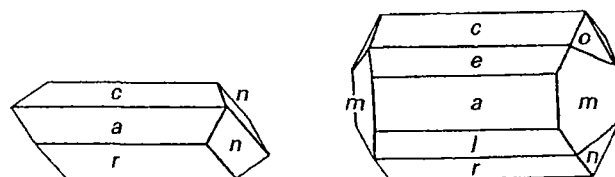



FIGURA 19.25 Cristais de epídoto.

0 1 2
cm

(a)

(b)

FIGURA 19.26 (a) Epídoto, Knappenwand, Áustria. (b) Epídoto com cristais de quartzo. Ilha Príncipe de Gales, Alasca. (Ambos espécimes do Museu de Mineralogia de Harvard.)

baixa temperatura e é encontrado preenchendo veios e juntas em rochas graníticas.

O epídoto é um mineral comum em rochas ígneas e metamórficas. Localidades notáveis por sua ocorrência em belos cristais são Knappenwand, Untersulzbachthal, Salzburg, Áustria (Fig. 19.26a); Bourg d'Oisans, Isère, França; e o Vale Ala e Traversella, Piemonte, Itália. Nos Estados Unidos, encontrado em Riverside, Califórnia; e na Ilha Príncipe de Gales, Alasca (Fig. 19.26b).

Uso. Algumas vezes é lapidado para uso como gema.

Nome. Epídoto vem da palavra grega significando *aumento*, isto porque a base dos prismas verticais tem um lado mais longo que o outro. A zoisita foi assim denominada em homenagem ao Barão von Zois e a piemontita pela localidade de Piemonte, Itália.

Espécies semelhantes. *Zoisita* é um polimorfo ortorrômbico (grupo espacial *Pnmc*) da clinozoisita. Seu aspecto e ocorrência são semelhantes aos da clinozoisita, porém é menos comum. Em 1967, gemas de qualidade, cristais de cor aul foram descobertos na Tanzânia. Esta variedade é conhecida como *tanzanita*.

Allanita – $(Ca,Ce,La)_2(Fe^{+2}, Fe^{+3})Al_2O(SiO_4)(Si_2O_7)(OH)$

Cristalografia. Monoclínico; $2/m$. Hábito dos cristais é semelhante ao do epídoto. Geralmente maciça e em grãos imersos numa matriz.

$P2_1/m$; a=8,98, b=5,75, c=10,23Å; β= 115°0′; Z =2. *ds*:3,57(6), 2,94(10), 2,74(8), 2,65(6), 2,14(4).

Propriedades físicas. **D** $5\frac{1}{2}$-6. **d** 3,5 a 4,2. *Brilho* submetálico a betuminoso e resinoso. *Cor* marrom a preto betuminoso. Frequentemente recoberta por um produto de alteração amarelo-acastanhado. Subtranslúcido, irá transmitir luz nos bordos mais finos. Levemente radioativo. *Óptica*: (−), geralmente com 2V=40°-90°; quando (+), 2V= 60°-90°, α=1,690-1,791, β= 1,700-1,815, γ= 1,706-1,828; Y=b, $X \wedge c$ 1-40°. Allanitas metamictas são isotrópicas com n= 1,54-1,72.

Composição e estrutura. De composição variável com Ce, La, Th e Na em substituição parcial pelo Ca e Fe^{+2}, Fe^{+3}, Mn^{+3} e Mg em substituição parcial por algum Al. Chamado de ETR-epídoto. A estrutura da allanita bem cristalizada é a mesma do epídoto (ver Fig. 18.9). Allanita geralmente é encontrada no seu estado metamicto como resultado da "autoirradiação" a partir dos constituintes radioativos presentes no mineral original. A destruição total da estrutura origina um produto vítreo que adsorve considerável quantidade de H_2O (ver Fig. 12.20 e a discussão relacionada).

Características diagnósticas. Caracterizada por sua cor preta, brilho betuminoso e associação com rochas graníticas.

Ocorrência. A allanita ocorre como um acessório em pequena quantidade em muitas rochas ígneas, tais como o granito, sienito, diorito e pegmatitos. Frequentemente associada com o epídoto.

Localidades notáveis são Miask, Montes Urais, Rússia; Groenlândia; Fallun e Ytterby, Suécia; e Madagascar. Nos Estados Unidos, a allanita é encontrada em Franklin, Nova Jersey, e Barringer Hill, Texas.

Nome. Em homenagem a Thomas Allan, que foi o primeiro a observar o mineral. *Ortita* é também utilizado como um sinônimo.

VESUVIANITA (idocrásio) – $Ca_{19}(Al,Mg,Fe)_{13}(Si_2O_7)_4(SiO_4)_{10}(O,OH,F)_{10}$

Cristalografia. Tetragonal; $4/m2/m2/m$. Cristais prismáticos frequentemente com estrias verticais. Formas comuns são {110}, {010} e {001} (Fig. 19.27). Frequentemente encontrado em cristais, mas agregados colunares estriados também são comuns. Também granular, maciça.

P4/nnc; a=15,66, c=11,85Å; Z =4. *ds*:2,95(4), 2,75(10), 2,59(8), 2,45(5), 1,621(6).

Propriedades físicas. Clivagem {010} pobre. **D** $6\frac{1}{2}$. **d** 3,35-3,45. *Brilho* vítreo a resinoso. *Cor* geralmente verde ou marrom, ver Estampa V, nº4; também amarelo, azul, vermelho. Subtransparente a translúcido. Traço branco. *Óptica*: (−), ω= 1,703-1,752, Å=1,700-1,746.

Composição e estrutura. Há alguma substituição de Na por Ca; Mn^{+2} por Mg; Fe^{+3} por Ti e Al; e F por (OH). B e Be têm sido descritos em algumas variedades. A estrutura da vesuvianita aparenta ser muito relacionada com a da granada grossulária. Algumas partes da estrutura são comuns em ambos os minerais. Tetraedros isolados de SiO_4 bem como grupos de Si_2O_7 também ocorrem. Três quartos do Ca na coordenação 8 e um quarto na coordenação 6 com o oxigênio. O Al e o Fe (e Mg) estão em coordenação octaédrica com o oxigênio. A projeção da cela unitária da estrutura é dada na Fig. 19.29. Nesta fotografia, delineia-se uma cela estrutural, que é equivalente à estrutura apresentada na Fig. 19.28. Parte da fotografia contém uma imagem da estrutura simulada por computador. Estas imagens calculadas auxiliam no entendimento da feições das imagens das estruturas obtidas experimentalmente.

Características diagnósticas. Blocos de prismas tetragonais castanhos e massas colunares estriadas são caracterísitcas da vesuvianita.

Ocorrência. A vesuvianita é geralmente formada como resultado do metamorfismo de calcários impuros. Associada com grossulária e andradita, wollastonita e diopsídio. Originalmente descoberta em ejeções antigas do Vesúvio e em blocos dolomíticos do Monte Somma.

Ocorrências importantes são Zermatt, Suíça; na Itália, em Ala, Piemonte, em Monzoni, Trentino, e no Vesúvio; Achmatovsk, Montes Urais, e Rio Vilui, Sibéria, Rússia: e Morelos, México. Nos Estados Unidos, é encontrada em Sanford, Maine; próximo a Olmsteadville, Nova York; Franklin, Nova Jersey; Magnet Cove, Arkansas; e Crestmore, Califórnia. Encontrada em muitos depósitos de metamorfismo de contato no oeste dos Estados Unidos. Uma variedade verde compacta lembrando jade em Siskiyou, Fresno e Tulare, Califórnia, é conhecida como *californita*. Em Quebec, Canadá, encontrada no condado de Litchfield, Pontiac; em Templeton, Condado de Otawa, e em Asbestos.

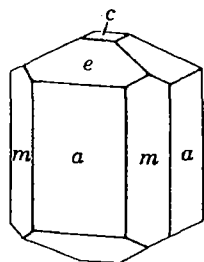



FIGURA 19.27 Vesuvianita.

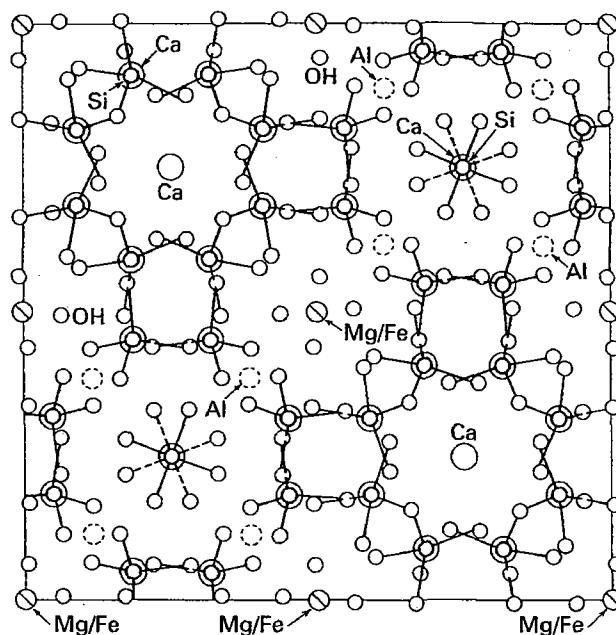



FIGURA 19.28 A estrutura da cela unitária da vesuvianita, projetada em (001). A fim de comparar esta projeção estrutural com a imagem da estrutura projetada na Fig. 19.29, regiões de elevado potencial atômico são áreas escuras na Fig. 19.29, enquanto regiões brancas representam partes da estrutura com baixa densidade eletrônica. Os dois canais verticais, com Ca nos seus centros, correspodem às regiões mais escuras na estrutura da imagem da Fig. 19.29.

Uso. A variedade verde, maciça, conhecida como californita é utilizada como substituto do jade. Cristais transparentes podem ser lapidados como gemas facetadas.

Nome. Da localidade de Monte Vesúvio.

Ciclossilicatos

Os seguintes ciclossilicatos apresentam ligações de anéis de tetraedros de SiO_4 e são descritos em detalhe:

Axinita	$(Ca,Fe^{+2},Mn)_3Al_2BSi_4O_{15}(OH)$
Berilo	$Be_3Al_2(Si_6O_{18})$
Cordierita	$(Mg,Fe)_2Al_4Si_5O_{18}\cdot nH_2O$
Turmalina	$(Na,Ca\square)(Fe^{+2},Mg,Li,Al)_3$ $(Al,Fe^{+3},Mg)_6(BO_3)_3(Si_6O_{18})$ $(OH)_3(OH,F,O)$

Axinita – $(Ca,Fe^{+2},Mn)_3Al_2BSi_4O_{15}(OH)$

Cristalografia. Triclínico; 1. Cristais são geralmente finos e com arestas afiladas, mas com hábitos variados (Fig. 19.30). Frquentemente em cristais e agregados cristalinos; também maciça, lamelar a granular.

$P\bar{1}$; a=7,15, b=9,16, c=8,96Å; α= 88°04'; β= 81°36'; γ= 77°42'; Z =2. *ds*:6,30(7), 3,46(8), 3,28(6), 3,16(9), 2,81(10).

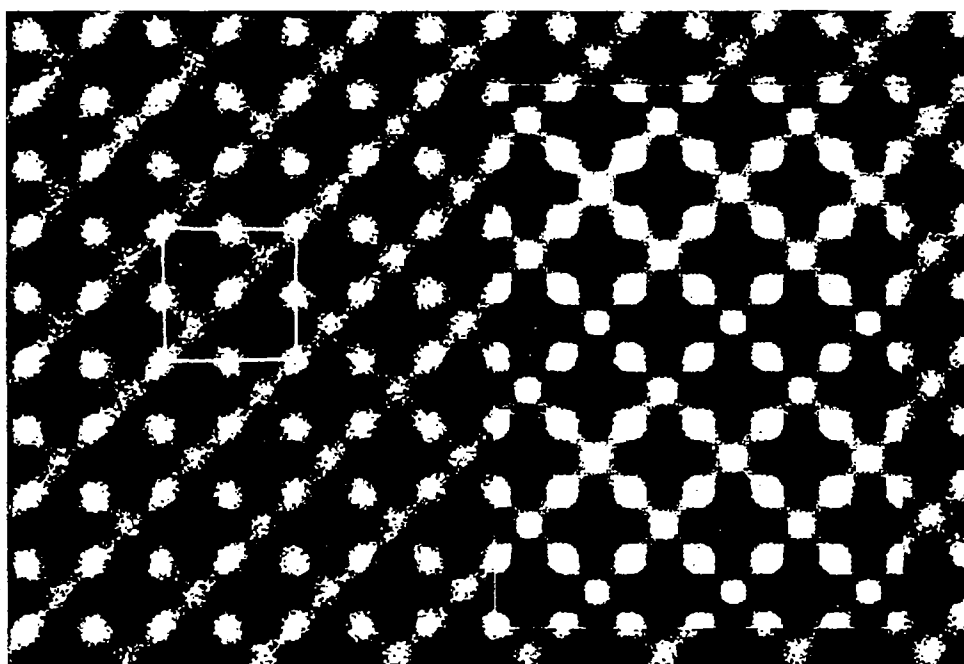



FIGURA 19.29 Imagem METAR da vesuvianita. A aresta da cela unitária, delineada pelo quadrado branco, é de 15Å. Uma imagem calculada pelo computador, que simula a imagem experimental, é delineada pela área retangular na porção direita da ilustração. As áreas brancas são regiões de baixa densidade eletrônica na estrutura da vesuvianita (De Buseck, P. R. 1978, Computed crystal structure images for high resolution electron microscopy. *Nature* 274: 322-24; reimpressa com permissão da *Nature*. Copyright (c) 1978, Macmilan Journals Limited.)

Propriedades físicas. *Clivagem* {100} distinta. **D** $6\frac{1}{2}$ -7. **d** 3,27 a 3,35. *Brilho* vítreo. *Cor* marrom-cravo, violeta, cinza, verde, amarelo. Transparente a translúcido. *Óptica*: (-): α=1,674-1,693, β= 1,681-1,701, γ= 1,684-1,704; 2V=63-80°; $r < v$.

Composição e estrutura. Existe uma variação considerável na composição com quantidades variáveis de Ca, Mn e Fe. Algum Mg pode estar presente. A estrutura complexa da axinita foi inicialmente observada como de anéis de Si_4O_{12}, triângulos de BO_3 e grupos (OH). Estes anéis de Si_4O_{12} permitiriam classificar a axinita como um ciclossilicato. Análises estruturais mais recentes, contudo, têm mostrado que a estrutura é mais bem visualizada como sendo constituída de grupos $B_2Si_8O_{30}$, na qual tetraedros de BO_4 compartilham cada três cantos, unindo-se por grupos Si_2O_7. Zoltai (1960) classificou esta estrutura como "grupos de silicatos complexos".

Características diagnósticas. Caracterizada por cristais triclínicos com ângulos agudos.

Ocorrência. A axinita ocorre em cavidades no granito e em zonas de contato ao redor de intrusões graníticas. Localidades notáveis por sua ocorrência são Bourg d'Oisans, Isère, França; vários pontos na Suíça: St. Just, Cornualha, Inglaterra; e Obira, Japão. Nos Estados Unidos, ocorre em Luning, Nevada, e como uma espécie com manganês e cor amarela em Franklin, Nova Jersey.

Uso. Como uma gema de importância secundária.

Nome. Derivado de uma palavra grega significando *machado*, em alusão ao formato de cunha dos cristais.

BERILO – $Be_3Al_2(Si_6O_{18})$

Cristalografia. Hexagonal. $6/m2/m2/m$. Hábito nitidamente prismático. Berilo com césio frequentemente é achatado segundo {0001}. Formas apresentadas geralmente consistem somente em {10$\bar{1}$0} e {0001} (Fig. 19.31b). Formas piramidais são raras (Figs. 19.32 e 19.33). Cristais frequentemente de dimensões consideráveis e faces rugosas. Em Albany, Maine, descobriu-se um cristal afunilado com 8 metros de comprimento e aproximadamente 25 toneladas.

P6/mcc; *a*=9,23, *c*=9,19Å; *Z* =2. *ds*:7,98(9), 4,60(5), 3,99(5), 3,25(10), 2,87(10).

Propriedades físicas. *Clivagem* {0001} imperfeita. **D** $7\frac{1}{2}$-8. **d** 2,65 a 2,8. *Brilho* vítreo. *Cor* geralmente verde-azulada ou amarelo-claro, pode ser verde-esmeralda, amarelo-ouro, rosa, branco ou incolor (ver Estampa IX, n^{os}2 e 5, e Estampa XI, n^{o}8, Capítulo 20). Transparente a translúcido. Frequente-

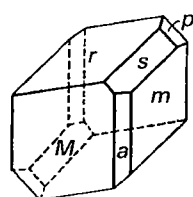



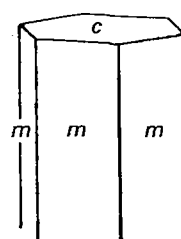
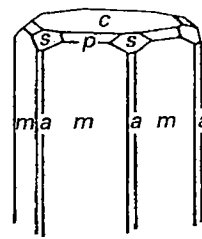
FIGURA 19.30 Axinita.

(a) (b)

FIGURA 19.31 Cristais de berilo.

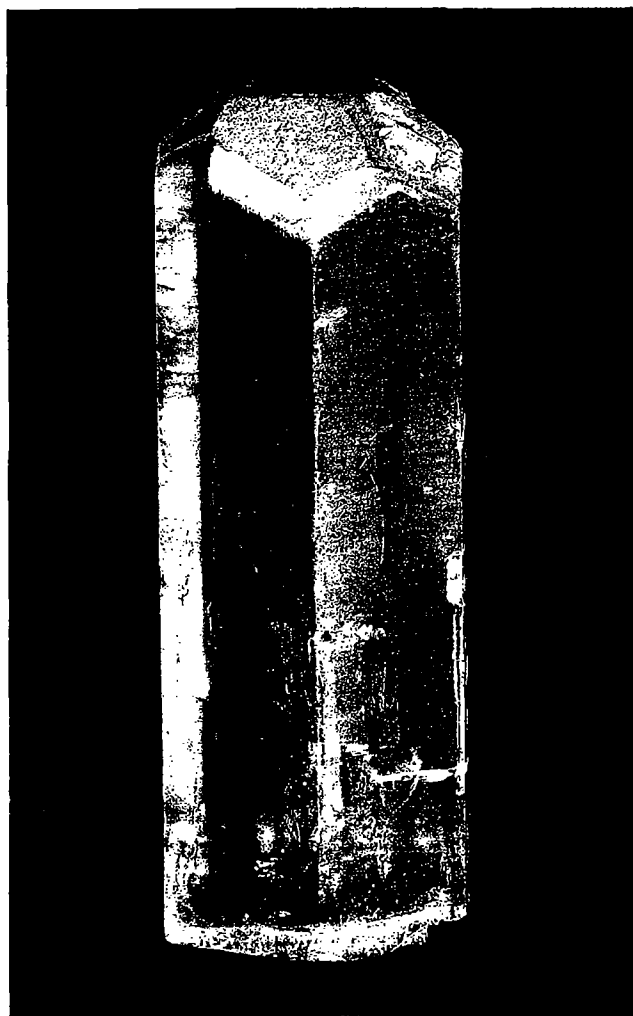



FIGURA 19.32 Cristal de berilo transparente e de cor verde clara (comprimento de 12,5 cm), de Perm, Montes Urais, Russia (Museu de Mineralogia de Harvard)

mente os cristais maiores, mais grossos, mostram uma aparência mosqueada decorrente da alternância de pontos transparentes e límpidos com porções nubladas.

A cor define os diversos nomes da gema berilo. *Água-marinha* é a variedade transparente de cor azul-esverdeada clara; veja Estampa V, nº 5. *Morganita* ou berilo rosa, é rosada variando de claro a escuro. *Esmeralda* é o berilo transparente* e de cor verde forte. *Heliodoro* é a variedade amarelo-dourada claro. *Óptica*: (−): ω= 1,560-1,602, = 1,557-1,599.

Composição e estrutura. BeO 14,0, Al_2O_3 19,0, SiO_2 67,0 são as porcentagens teóricas dos óxidos na fórmula. Contudo, a presença de álcalis (Na e Rb) e Li podem reduzir consideravelmente a porcentagem de BeO. Quantidades variáveis e pequenas de H_2O e CO_2 são alojadas intersticialmente nos largos canais verticais e hexagonais (ver página 472-473). A estrutura do berilo é ilustrada na Fig. 18.12 e discutida na página 471. Ver também Fig. A 4.2 no Apêndice 4 e textos relacionados bem como no módulo III no CD-ROM sob o título "3-dimensional Order: Space Group Elements in Structures".

Características diagnósticas. Geralmente reconhecido pela cor e cristais de forma hexagonal. Distingue-se da apatita pela sua maior dureza e do quartzo pela maior densidade relativa e simetria mais alta.

Ocorrência. Berilo, embora contendo o raro elemento Be, é relativamente comum e amplamente distribuído. Ocorre em rochas graníticas ou em pegmatitos ricos em Be. Também é encontrado em micaxistos e associado com minérios de estanho. As melhores esmeraldas do mundo são encontradas na Colômbia, em um calcário escuro e betuminoso: as localidades mais famosas são Muzo, Cosquez e Chivor. Esmeraldas de boa qualidade são encontradas em micaxistos do Transvaal, África do Sul; Sandawana, Zimbábue; e perto de Sverdlovsk, Rússia. Esmeraldas descoradas tem sido encontradas em pequena quantidade no Condado Alexander, Carolina do Norte, associadas com a variedade verde de espodumênio, *hidodenita*. Berilo da cor água-marinha clara é muito mais comum e encontrado como gema de qualidade em muitos países.

O maior produtor mundial de gema berilo, exceto esmeraldas, é o Brasil. Espécimes de valor vêm de muitas localidades, mas as mais importantes estão no estado de Minas Gerais**.

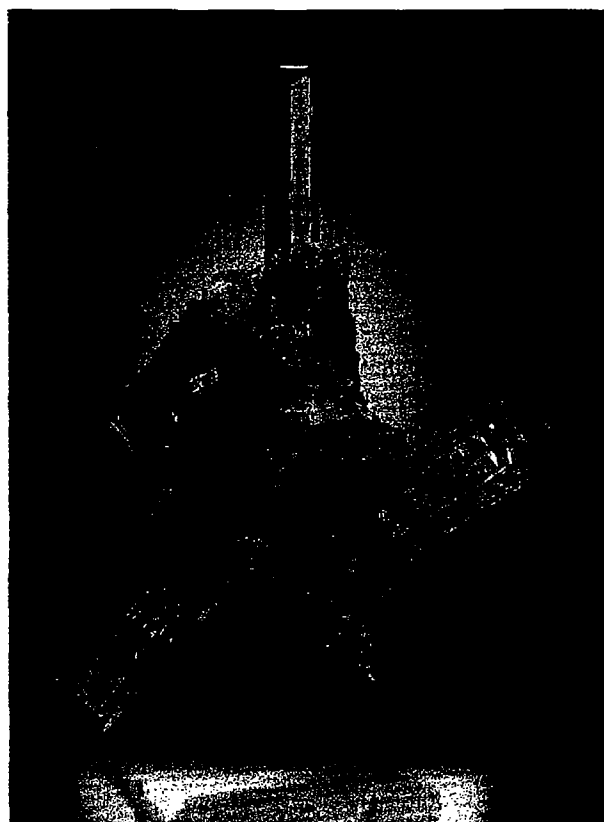



FIGURA 19.33 Berilo gemológico de cor azul-claro (água-marinha) com quartzo e spessartita, de Shigar, Paquistão. Espécime tem 14 cm de altura. (Fotografia cortesia de Stuart e Donna Wilensky, Wilensky Fine Minerals, Wurtsboro, NY.)

* N. de R.T.: Esmeralda transparente só se encontra em gemas muito pequenas.

** N. de R.T.: Neste estado, encontrou-se a maior água-marinha conhecida (111 Kg).

Outras localidades importantes são os Montes Urais, Rússia, Madagascar e Namíbia. Nos Estados Unidos, berilo gemológico, principalmente *água-marinha* tem sido encontrado em vários lugares na Nova Inglaterra, Idaho, Carolina do Norte e Colorado. Os locais mais importantes para *morganita* estão nos distritos de Pala e Mesa Grande, Condado de San Diego, Califórnia. Berilo comum, como minério de berilo, é produzido em pequenas quantidades em vários países, mas os principais produtores são Estados Unidos, China e Moçambique.

Uso. Como gema, a esmeralda (Estampa IX, n^{os}2 e 5, Capítulo 20) destaca-se como uma das mais valiosas, e pode ter um valor superior ao do diamante. O berilo é a principal fonte de berilo, um metal leve semelhante ao alumínio em muitas propriedades. O maior uso do berilo é como liga com cobre. O berilo aumenta grandemente a dureza, a resistência à tração e a resistência do cobre à fadiga.

Nome. O nome *berilo* é de origem antiga, derivado da palavra grega a qual foi aplicada a gemas de cor verde.

Espécies semelhantes. *Euclásio*, $BeAl(SiO_4)(OH)$, e *gadolinita*, $Y_2Fe^{+2}Be_2(SiO_4)_2O_2$, são raros silicatos de berilo. *Euclásio azul* é algumas vezes aproveitado como gema.

Cordierita – $(Mg,Fe)_2Al_4Si_5O_{18}\cdot nH_2O$

Cristalografia. Ortorrômbico: $2/m2/m2/m$. Cristais são geralmente prismáticos curtos, maclas pseudo-hexagonais segundo {110}. Também encontrada como grãos incrustados e maciços, geralmente anédricos.

Cccm; a= 17,13, b=9,80, c=9,35 Å; Z=4, *ds*: 8,54(10), 4,06(8), 3,43(8),3,13(7), 3,03(8).

Propriedades físicas. Clivagem {010} pobre. **D** 7-7½. **d** 2,60-2,66. *Brilho* vítreo. Cor vários tons de azul a cinza-azulado. Transparente a translúcido. *Óptica*: geralmente (−), pode ser (+). Índices aumentando de acordo com o conteúdo de Fe. α=1,522-1,558, β= 1,524-1,574, γ= 1,527-1,578; 2V=0-90°; $X = c, Y=a$; $r < v$. *Pleocroísmo*: a cordierita é algumas vezes chamada de *iolita* devido ao pleocroísmo. Variedades ricas em Fe: X incolor, Y e Z violeta.

Composição e estrutura. Embora alguma substituição de Mg por Fe^{+2} possa ocorrer, muitas cordieritas são ricas em magnésio. Mn pode substituir parte do Mg. O conteúdo de alumínio da cordierita indica pequena variação. A maior parte das análises pode apresentar apreciável porém variado conteúdo de H_2O, o qual localiza-se em grandes canais paralelos a c. Pequenas quantidades de Na e K podem ser similarmente alojadas. A estrutura da forma de baixa temperatura, também conhecida como baixa cordierita, é apresentada na Fig. 18.13 e é discutida na página 472. Um polimorfo de alta temperatura, *indialita*, com distribuição aleatória do Al nos anéis de $(AlSi)_6O_{18}$, é isoestrutural com o berilo e tem grupo espacial $P6/mcc$.

Características diagnósticas. A cordierita distingue-se do quartzo pela sua cor azul; distingue-se do coríndon pela dureza inferior. Pleocroísmo é característico quando observado.

Alteração. Geralmente alterado para alguma forma de mica, clorita ou talco e então com vários tons de verde-acinzentado.

Ocorrência. A cordierita é um constituinte comum de rochas ricas em Al e sob metamorfismo regional. Cordierita rica em Fe é associada com clorita, granada e moscovita. Assembleias comuns de alta temperatura são sillimanita-cordierita-espinélio e cordierita-espinélio-plagioclásio-ortopiroxênio. Cordierita é também encontrada em gnaisses a cordierita granada sillimanita regionalmente metamorfoseados. Cristais de 5 centímetros ocorrem em gnaisses próximo a Ihosy, Madagascar. A coexistência de cordierita-antofilita tem sido descrita em várias localidades. Ocorre também em noritos resultando da incorporação de material aluminosos em magmas gabroicos. É encontrada em alguns granitos e pegmatitos. Como material gemológico vem do Sri Lanka e de Madagascar.

Uso. Cordierita transparente de cor uniforme é utilizada pelos joalheiros e recebe o nome de *iolita*. Variedades anidras são utilizadas na produção de cerâmica de alta temperatura.

Nome. Em homenagem ao geólogo francês P. L. A. Cordier (1777-1861). *Iolita* também é utilizada como sinônimo.

TURMALINA – $(Na,Ca,\square)(Fe^{+2},Mg,Al,Mn,Li)_3(Al,Fe^{+3})_6(BO_3)_3(Si_6O_{18})(OH)_3(OH,F,O)$

Cristalografia. Hexagonal; $3m$. Geralmente em cristais prismáticos com destaque para o prisma trigonal e secundariamente um prisma hexagonal, [11$\bar{2}$0], estriado verticalmente. As muitas faces prismáticas diferentes (*hkil*) dão aos cristais uma seção semelhante a um triângulo curvo. Os cristais quando duplamente terminados podem mostrar formas diferentes nas terminações opostas do eixo vertical devido à natureza polar da estrutura (Fig. 19.34). Podem ser maciços, compactos; também cristais colunares grossos a finos, tanto radiais como paralelos.

$R3m$; a=15,95, c=7,24 Å; Z=3. *ds*:4,24(7), 4,00(7), 3,51(7), 2,98(9), 2,58(10).

Propriedades físicas. **D** 7-7½.**d** 3,0-3,25. *Brilho* vítreo a resinoso. *Cor* variada, incolor, rosa, verde, azul, marrom, preto, dependendo da composição e não pode ser necessariamente correlacionado com espécies individuais. *Fratura* concoidal.

A turmalina com Fe (*schorlita*) é a mais comum e geralmente é preta; *dravita* contém Mg e geralmente é marrom. As raras variedades com Li (*elbaita* contendo Na e *liddicoatita*, com Ca) são coloridas em tons claros de verde, amarelo-vermelho-rosa, e azul; ver Estampa V, n°6. Rossmanita é incolor ou raramente de cor branca*. Um monocristal pode mostrar diferentes cores arranjadas tanto em faixas concêntricas em torno do eixo c quanto em camadas transversais ao comprimento. Fortemente piroelétricas e piezoelétricas.

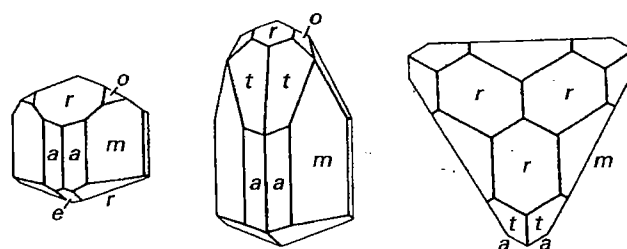



FIGURA 19.34 Cristais de turmalina.

* N. de R.T.: A rara turmalina paraíba tem cor azul decorrente da presença de cobre.

Óptica: (−): ω= 1,635-1,675, = 1,610-1,650. Algumas variedades são fortemente pleocroicas, *O* > *E*.

Composição e estrutura. Silicato complexo de B e Al (ver a Fig. 18.14) com as seguintes substituições: Ca pelo Na ao longo dos centros dos canais dos anéis; Mg e Al pelo Li na coordenação 6 entre os anéis de Si_6O_{18} e grupos de BO_3; Fe^{+3} e Mn^{+3} pelo alumínio no poliedro que une os anéis de Si_6O_{18}. A estrutura é discutida na página 472-473.

Características diagnósticas. Geralmente reconhecida pela seção característica em triângulos arredondados e pela fratura concoidal. Distingue-se da hornblenda pela ausência de clivagem e pela presença de prismas estriados.

Ocorrência. A ocorrência mais comum e característica da turmalina é nos pegmatitos graníticos (ver Quadro 19.5) e nas rochas mais imediatamente circundantes. É encontrada também como mineral acessório na maioria das rochas ígneas e metamórficas. É estável a partir das baixas até às mais elevadas pressões e temperaturas. A maioria das turmalinas nos pegmatitos é *schorlita* ou *elbaita*, aparecendo associada com a mineralogia comum dos pegmatitos, microclínio, albita, quartzo e moscovita. Pegmatitos são também o local das turmalinas de cores claras ricas em lítio e frequentemente associadas com lepidolita, berilo, apatita, fluorita e minerais raros. Turmalina rica em Mg é encontrada em xistos e mármores. Ocorre como mineral detrítico em sedimentos devido à sua estabilidade química e mecânica.

Locais famosos pela ocorrência da turmalina gemológica são a ilha de Elba, Itália; o estado de Minas Gerais, Brasil; Montes Urais próximo a Sverdlovsk, Rússia; e Madagascar. Nos Estados Unidos, encontrada em Paris e Auburn, Maine; Mesa Grande, Pala (Fig. 19.35), Rincon e Ramona no Condado de San Diego, Califórnia. Cristais castanhos são encontrados próximo a Gouverneur, Nova York, e finos cristais pretos em Pierrepont, Nova York.

Uso. A turmalina forma uma das mais bonitas gemas (veja Estampa. X, nº11, Capítulo 20). A cor das gemas varia, sendo as principais o verde-oliva, rosa a vermelho, e azul. Uma variedade com cobre é turquesa brilhante. Algumas vezes, a pedra pode ser cortada de forma a mostrar diferentes cores em diferentes partes. As pedras coloridas de verde são geralmente conhecidas pelo nome do mineral, turmalina. As pedras vermelhas ou rosadas são conhecidas como *rubelita*, e a rara de cor azul-escuro é chamada de *indicolita*.

Devido à sua forte propriedade piezoelétrica, a turmalina é utilizada na confecção de certos tipos de válvulas de pressão (para piezoeletricidade, ver página 61-62). Seu amplo campo de estabilidade *P-T* e sensibilidade para ambientes geoquímicos primários permite que a turmalina seja utilizada como um mineral indicador de proveniência nos sedimentos e nos seus equivalentes metamórficos.

Nome. *Turmalina* vem de *turamali*, uma denominação dada às primeiras gemas provenientes do Sri Lanka.

Inossilicatos

GRUPO DOS PIROXÊNIOS

Os piroxênios comuns, aqueles com cadeias simples de tetraedros de SiO_4, serão discutidos em detalhe:

FIGURA 19.35 Cristais de turmalina com quartzo e Estampas de albita branca, Pala, Califórnia (Museu de Mineralogia de Harvard).

Série da enstatita-ferrossilita	
Enstatita	$MgSiO_3$
Ferrossilita	$FeSiO_3$
Pigeonita	$Ca_{0,25}(Mg,Fe)_{1,75}Si_2O_6$
Série do diopsídio-hedenbergita	
Diopsídio	$CaMgSi_2O_6$
Hedenbergita	$CaFeSi_2O_6$
Augita	$XY(Z_2O_6)$
Grupo dos piroxênios sódicos	
Jadeíta	$NaAlSi_2O_6$
Egirina	$NaFe^{+3}Si_2O_6$
Espodumênio	$LiAlSi_2O_6$

ENSTATITA – $MgSiO_3$-$(Mg,Fe)SiO_3$ FERROSSILITA – $FeSiO_3$

IV

Cristalografia. Ortorrômbico; $2/m2/m2/m$. Hábito prismático, raros cristais. Geralmente maciço, fibroso ou lamelar.

Pbca; a=18,22, b=8,81, c=5,17Å, para enstatita pura; Z=8.*ds*:3,17(10), 2,94(4), 2,87(9), 2,53(4), 2,49(5). Parâmetros da cela unitária aumentam com o teor de Fe (ver Fig. 19.36).

Propriedades físicas. *Clivagem* {210} boa. Devido à duplicação da dimensão *a* nos piroxênios ortorrômbicos, a forma da clivagem é {210} em vez de {110} como nos piroxênios monoclínicos. Frequentemente há uma boa partição em {100}, menos comum em {001}. **D** $5\frac{1}{2}$-6 e **d** 3,2-3,6 para a enstatita pura, aumentando com o teor em Fe. *Brilho* vítreo a nacarado nas superfícies de clivagem; En_{80} tem brilho sedoso, submetálico e bronzeado. *Cor* acinzentada, amarelada, ou branco esverdeado a verde-oliva e marrom, dependendo da composição; ver Estampa V, nº7. Translúcido. *Óptica*: enstatita (+); En_{90} a En_{10}(-).α= 1,653-1,710, β= 1,653-1,728,γ=1,663-1,725, para En_{100} a En_{50}. X=b, Z=c. Índices aumentam com o aumento do teor de Fe (ver Fig. 19.37); na ferrossilita β=1,756.

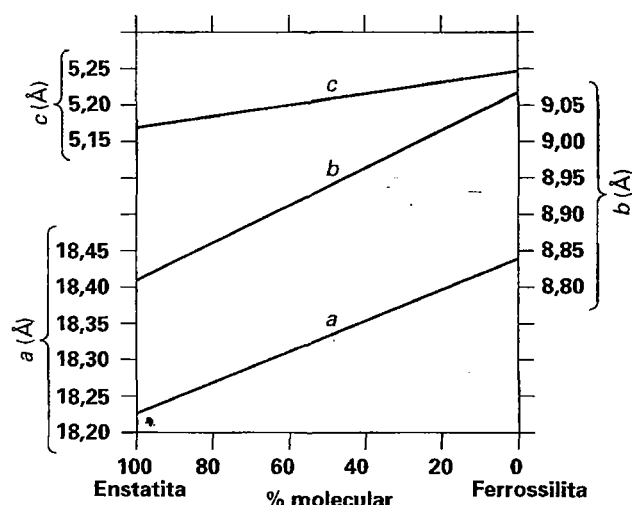



FIGURA 19.36 Variações nos parâmetros da cela unitária em função da composição na série do ortopiroxênio. (Deer, W.A., R.A. Howie, and J. Zussman, 1978, *Single-chain silicates*, 2nd ed., Wiley, New York, and Longman, London.)

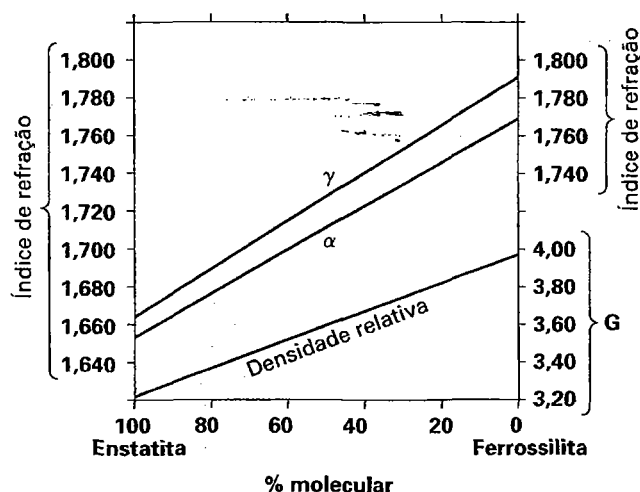



FIGURA 19.37 Variações em dois índices de refração (α e γ) e na densidade relativa em função da composição na série dos ortopiroxênios. (Deer, W.A., R.A. Howie, and J. Zussman, 1978, *Single-chain silicates*, 2nd ed., v. 2A, Wiley, New York, e Longman, London.)

Composição e estrutura. Fe^{+2} pode ser substituido por Mg em todas as proporções até aproximadamente 90% $FeSiO_3$. Contudo, nos ortopiroxênios mais comuns, a relação Fe:Mg raramente excede 1:1. Enstatita pura contém MgO 40,0%; SiO_2 60%. A quantidade máxima de CaO nos ortopiroxênios geralmente não excede 1,5% em peso. A nomenclatura dos ortopiroxênios é apresentada na Fig. 18.15; composições químicas são geralmente expressas em termos de porcentagem molecular, por exemplo, $En_{40}Fs_{60}$. O membro final puro Fe_2SiO_3, *ferrossilita*, raramente é encontrado na natureza, pois nos âmbitos de pressão e temperatura geologicamente mais observados os equivalentes composicionais de assembleia mais estável Fe_2SiO_4 (faialita) + SiO_2 são mais estáveis; todas as outras variedades de séries de ortopiroxênios são encontrados. A estrutura dos membros da série dos ortopiroxênios pode ser considerada como consistindo em faixas monoclínicas *t-o-t* macladas segundo {100} de forma que duplica a dimensão *a* dos ortopiroxênios quando comparada com a dimensão *a* dos clinopiroxênios (ver a Fig. 18.19a). Na estrutura *Pbca* dos ortopiroxênios, o Fe^{+2} mostra uma forte preferência para a posição cristalográfica *M2*. Composições entre $MgSiO_3$-$FeSiO_3$ podem ocorrer como membros da série monoclínica, *clinoenstatita-clinoferrossilita*, com grupo espacial $P2_1/c$. A ocorrência comum do ortopiroxênio comparada à rara ocorrência dos clinopiroxênios nas séries $MgSiO_3$-$FeSiO_3$ pode indicar que a série ortorrômbica é geralmente mais estável, e a temperaturas mais baixas, do que as séries monoclínicas.

Características diagnósticas. Geralmente reconhecidas pela sua cor, clivagem e brilho incomum. Variedades ricas em ferro são pretas e difíceis de separar da augita sem testes ópticos.

Ocorrência. Ortopiroxênio rico em Mg é um constituinte comum dos peridotitos, gabros, noritos e basaltos e geralmente é associado com Ca-clinopiroxênio (por exemplo augita; ver também o Quadro 19.1), olivina e plagioclásio.

QUADRO 19.1 Os dois tipos mais comuns de rochas crustais: basaltos e granitos

Há dois tipos principais de rochas ígneas, *extrusivas* e *intrusivas*. O primeiro grupo inclui aquelas rochas ígneas que chegam à superfície da Terra num estado de fusão parcial ou total. Vulcões modernos produzem fluxos de lava que se espalham a partir de um cone ou fratura na crosta da Terra. Estas rochas *extrusivas* ou rochas *vulcânicas* tendem a se resfriar e cristalizar rapidamente, resultando num tamanho de grão geralmente pequeno. **Basalto** é uma rocha vulcânica, finamente granulada, muito escura, verde a preta, rica em Mg e pobre em Si que é muito comum em ilhas vulcânicas como o arquipélago do Havaí e a Islândia. As camadas mais superiores da crosta oceânica consistem em basalto (ver Fig. 5.1b). A fotografia ilustra um *basalto vesicular* cinza-escuro (vesículas representam bolhas de gás que são aprisionadas durante a solidificação do magma). O basalto e o seu equivalente de granulometria grossa, denominado de **gabro**, contêm geralmente dois tipos de piroxênio (orto e clinopiroxênio) e um plagioclásio rico em cálcio, mas também pode apresentar olivina.

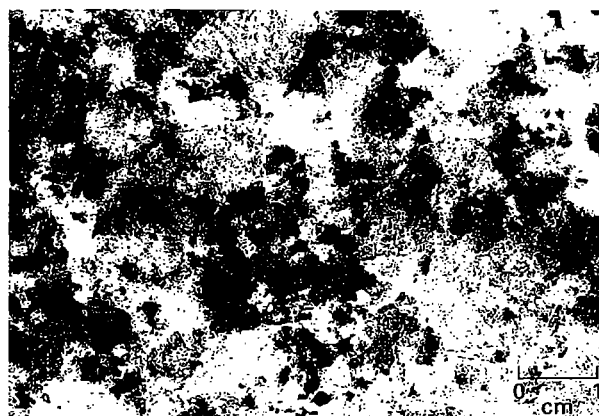
Basalto cinza-escuro, vesicular (composto de dois tipos de piroxênios e feldspato do tipo plagioclásio).

Rochas *intrusivas* ou *plutônicas* são o resultado da cristalização de um magma que não atingiu a superfície. Um magma que está em grande profundidade na crosta da Terra geralmente resfria lentamente, cristalizando minerais que têm tempo para crescer e atingir um tamanho considerável, originando uma rocha com textura média a grossa. Os grãos minerais desta rocha podem ser identificados a olho nu. **Granito** é comumente uma rocha de granulometria grossa, rica em Si e pobre em Mg, de cor clara e consistindo predominantemente em quartzo e feldspato potássico, bem como plagioclásio rico em sódio. Moscovita pode estar presente, e assim também pequenas quantidades de silicatos pretos como os anfibólios ou biotita. A fotografia ilustra um granito hornblenda de granulometria grossa. O equivalente extrusivo do granito é conhecido como **riólito**. A composição média da crosta continental é semelhante àquela do granito, pois a quantidade total de rochas sedimentares e metamórficas é insignificante quando comparada ao total de rochas ígneas plutônicas (ver Fig. 5.1b).

A composição química média do basalto (e do gabro, seu equivalente plutônico) e do granito (e do riólito, seu equivalente plutônico) são apresentadas na tabela. O basalto é relativamente pobre em relação ao conteúdo de SiO_2, quando comparado ao granito. Contudo, o basalto é mais rico em FeO, MgO, e CaO do que o granito. O conteúdo em Na_2O, K_2O e Al_2O_3 do granito é mais elevado do que aquele apresentado pelo basalto.

Composições químicas médias do basalto e do granito*

Óxidos (% de peso)	Basalto	Granito
SiO_2	48,36	72,08
TiO_2	1,32	0,37
Al_2O_3	16,84	13,86
Fe_2O_3	2,55	0,86
FeO	7,92	1,67
MnO	0,18	0,06
MgO	8,06	0,52
CaO	11,07	1,33
Na_2O	2,26	3,08
K_2O	0,56	5,46
H_2O	0,64	0,53
P_2O_5	0,24	0,18
Total	100,00	100,00

* Análises de Nockolds, S. R. 1954. *Geological Society of America Bulletin* 65: 1007-1032.

Granito de granulometria grossa (composto de quartzo, K-feldspato, plágioclásio sódico e hornblenda.

Pode ser o principal constituinte dos piroxenitos. Ortopiroxênios podem ainda ser encontrados em rochas metamórficas, algumas das quais são originadas por altas *T* e *P*, tais como as observadas na fácies granulito. Membros ricos em ferro da série dos ortopiroxênios associados com a grunerita são comuns em formações ferríferas metamorfizadas. Nestas ocorrências, ortopiroxênios geralmente coexistem com clinopiroxênios devido à grande lacuna na miscibilidade entre os dois grupos (ver Fig. 18.15a). Ortopiroxênios frequentemente mostram lamelas exsolvidas de clinopiroxênio rico em Ca. Enstatita, bem como clinoenstatita, ocorrem tanto nos meteoritos rochosos como nos ferríferos. Com a progressão dos processos de metamorfismo nas rochas, observa-se que os ortopiroxênios se formam às custas do anfibólio Fe-Mg (por exemplo, antofilita) e com o metamorfismo retrógrado, ortopiroxênios dão lugar aos anfibólios Mg-Fe (ver a Fig. 19.38).

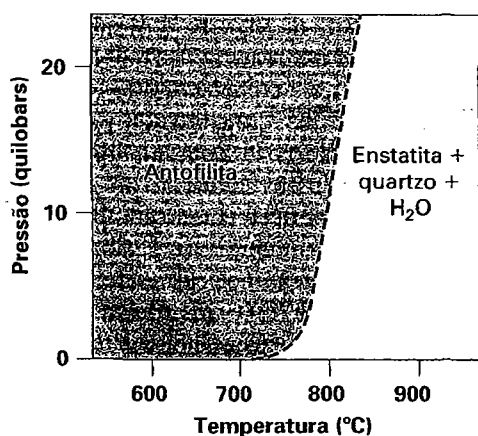



FIGURA 19.38 Diagrama esquemático *P-T* para os campos de estabilidade da antofilita, $Mg_7Si_8O_{22}(OH)_2$, e produtos de reação, enstatita, $MgSiO_3$ + quartzo + H_2O. (Conforme Greenwood, H. J. 1963. *Journal of Petrology* 4:325.)

FIGURA 19.39 Seção esquemática *T*-composição através do diagrama Wo-En-Fs mostrado na Fig. 18.15a. A seção está aproximadamente em $En_{65}Fs_{35}$.

Enstatita é encontrada nos Estados Unidos na Mina Tilly Foster, Brewster, Nova York, e em Edwards, Condado de St. Lawrence, Nova York; no Texas, Pensilvânia; Bare Hills, próximo de Baltimore, Maryland; e Webster, Carolina do Norte. Enstatita ferrífera ocorre em Nova York nos noritos da região de Cortland, no Rio Hudson, e na região de Adirondack. Ortopiroxênios ricos em Fe são constituintes comuns das formações ferríferas metamorfizadas do Lago Superior e de Labrador Trough.

Uso. Como uma gema de importância secundária.

Nome. Enstatita recebe este nome a partir da palavra grega *enstates*, que significa *oponente*, devido à sua natureza refratária.

Pigeonita – $Ca_{0,25}(Mg,Fe)_{1,75}Si_2O_6$

Cristalografia. Monoclínico; 2/*m*. Raramente como fenocristais bem formados com um hábito prismático paralelo a *c*.

$P2_1/c$; *a*=9,71, *b*=8,96, *c*=5,25Å, β= 108°33′; *Z*=8. *ds*:3,21(8), 3,02(10), 2,908(8), 2,904(10), 2,578(6).

Propriedades físicas. *Clivagem* {110} boa, partição em {100} pode estar presente. **D** 6 e **d** 3,30-3,46. *Cor* marrom, marrom-esverdeado, a preto. *Óptica:* (+); α= 1,682-1,722, β=1,684-1,722, γ=1,704-1,752, aumentando com o Fe^{+2}. Duas orientações ocorrem; (1) com *Y*=*b*, e (2), mais comum, *X*=*b*. $Z \wedge c$ = 37°-44°, 2V=0°-30°.

Composição e estrutura. Pigeonitas são piroxênios monoclínicos pobres em cálcio pois contêm o componente $CaSiO_3$ em porcentagens entre 5 e 15 (ver Fig. 18.15; campo logo acima da base dos ortopiroxênios). A estrutura do cristal de pigeonita é semelhante àquela do diopsídio com todo o Ca e o Fe e Mg adicional na posição *M2*, e o restante do Mg e Fe em *M1*. Fe mostra uma forte preferência pelas posições *M2*. A pigeonita é estável em altas temperaturas nas rochas ígneas e inverte geralmente quando em baixas temperaturas para ortopiroxênio com lamelas de exsolução do tipo augita. Um diagrama de estabilidade temperatura-composição é apresentado na Fig. 19.39.

Características diagnósticas. Pode ser distinguida dos outros piroxênios somente por técnicas ópticas ou de raios X. Augita 2V >39°; pigeonita 2V<32°.

Ocorrência. Pigeonita é comum em temperaturas elevadas, lavas rapidamente resfriadas e em algumas intrusivas, tais como os diabásios. Está presente como fenocristais em algumas rochas vulcânicas, mas não é conhecida em rochas metamórficas. Se a pigeonita formou-se em uma rocha ígnea lentamente resfriada, ela pode ter exsolvido lamelas de augita em {001} e pode subsequentemente ter sido invertida para ortopiroxênio (ver Fig. 19.39) por meio de uma transformação reconstrutiva. Em temperaturas ainda mais inferiores, o ortopiroxênio pode ter desenvolvido exsolução de augita nos planos {100}.

Nome. Pela localidade de Pigeon Cove, Minnesota.

DIOPSÍDIO – $CaMgSi_2O_6$
HEDENBERGITA – $CaFeSi_2O_6$
AUGITA – $(Ca,Na)(Mg,Fe,Al)(Si,Al)_2O_6$

Diopsídio e hedenbergita formam uma solução sólida completa com propriedades físicas e químicas variando linearmente com a composição. Augita é um clinopiroxênio no qual algum Na é substituido por Ca, algum Al é substituído tanto por Mg (e Fe) e Si, e no qual os conteúdos de Fe e Mg são superiores àqueles apresentados pelo diopsídio ou hedenbergita (ver Fig. 18.15a). Embora as constantes do cristal variem levemente de um membro a outro, uma descrição única é suficiente para todos.

Cristalografia. Monoclínico; 2/*m*. Em cristais prismáticos mostrando seção quadrada ou com oito lados (Fig. 19.40). Também granular maciço, colunar e lamelar. Frequentemente maclada polissinteticamente em {001}; menos comumente maclada em {100}.

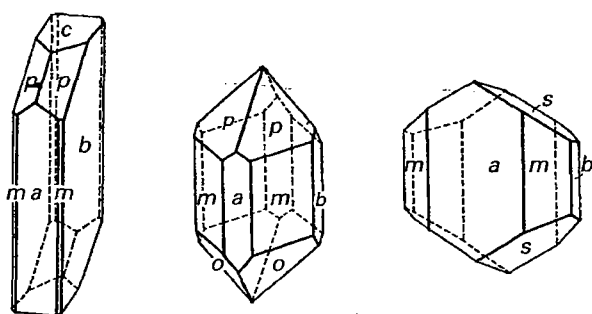



FIGURA 19.40 Cristais de augita.

$C2/c$;a=9,73, b=8,91, c=5,25Å, β= 105°50′; Z=4. *ds*:3,23(8), 2,98(10), 2,94(7), 2,53(4), 1,748(4). Ver Fig. A4.1 no Apêndice 4 para uma ilustração da estrutura do clinopiroxênio e grupo espacial relacionado $C2/c$, bem como o Módulo III no CD-ROM sob o título "3-dimensional Order: Space Group Elements in Structures".

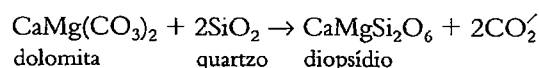
Propriedades físicas. *Clivagem* {110}, a 87° e 93°, imperfeita. Partição em {110} frequente, e menos comumente em {100}. **D** 5-6 e **d** 3,2-3,3. *Brilho* vítreo. *Cor* branca a verde-claro no diopsídio, ver Estampa V, nº 8: escurecendo com o aumento do Fe. Augita é preta; ver Estampa V, nº 9 e VI, nº1. Transparente a translúcido. *Óptica*: (+); α= 1,67-1,74, β=1,67-1,74, γ=1,70-1,76 (ver Fig. 19.41). 2V=55°-65°; Y=b, $Z \wedge c$ = 39°-48°; $r > v$. Membros de cor escura apresentam pleocroísmo; X verde-claro, Y verde-amarelo, Z verde-escuro.

Composição e estrutura. Na série diopsídio-hedenbergita, Mg e Fe^{+2} substituem-se em todas as proporções. Na maioria das análises dos membros desta série, o conteúdo de Al_2O_3 varia entre 1 e 3% de peso. Na augita, associando-se a variação dos conteúdos de Mg e Fe^{+2}, Al substitui tanto o Mg (como o Fe^{+3}) como o Si. Mn, Fe^{+3}, Ti e Na também podem estar presentes. Um série completa existe em direção à *egirina-augita*, $(Na,Ca)(Fe^{+3},Fe^{+2},Mg,Al)Si_2O_6$, pela substituição do $Ca^{+2}(Mg,Fe^{+2}) \rightleftarrows Na+Fe^{+3}$. Zoneamento composicional é geralmente encontrado em augitas de origem ígnea com os núcleos ricos no componente augita e as bordas tendendo a egirina-augita. Análises químicas são geralmente recalculadas em termos de porcentagens moleculares de wollastonita (Wo), enstatita (En) e ferrossilita (Fs) e são expressas como $Wo_xEn_yFs_z$, onde x, y e z são as porcentagens moleculares (ver a Tabela 5.6 e Fig. 18.15). As estruturas do diopsídio, hedenbergita e augita são todas com base no grupo espacial $C2/c$. Sua estrutura é discutida na página 476, e a estrutura monoclínica é ilustrada na Fig. 18.16. Os íons Ca e o ponto $M2$ estão em coordenação 8, enquanto o $M1$ está em uma coordenação 6.

FIGURA 19.41 Tendências aproximadas de dois índices de refração (α e γ) em função da composição da série diopsídio-hedenbergita. Há considerável dispersão nos dados originais dos quais estas linhas foram obtidas (De Deer, W.A.R. Howie, and J. Zussman, 1978, *Single chain silicates*, v.2a Wiley, New York, e Longman, London.)

Características diagnósticas. Caracterizado pela forma dos cristais e clivagem prismática imperfeita a 87° e 93°.

Ocorrência. *Diopsídio* e *hedenbergita* são comuns em rochas metamórficas. Diopsídio, em associação com forsterita e calcita, raramente com monticellita, é o resultado do metamorfismo de calcários silicosos e ricos em Mg ou dolomitos. Por exemplo:

$$\underset{\text{dolomita}}{CaMg(CO_3)_2} + \underset{\text{quartzo}}{2SiO_2} \rightarrow \underset{\text{diopsídio}}{CaMgSi_2O_6} + 2CO_2$$

Outras associações incluem tremolita, escapolita, vesuvianita, granada e titanita. Hedenbergita ocorre em rochas metamórficas mais ricas em Fe. Diopsídio e hedenbergita são também conhecido como produtos de cristalização ígnea. Piroxênios ricos em Ca e formados precocemente podem estar perto da composição do diopsídio, enquanto os últimos estágios de cristalização podem ser representados pelas composições da hedenbergita, devido ao enriquecimento gradual em Fe observado no magma residual. A intrusão de Skaergaard, este da Groenlândia, contém hedenbergita tardia, intersticial e finamente cristalizada até diopsídio de formação precoce, granulometria grossa e grãos de augita.

Belos cristais foram encontrados nos montes Urais, Rússia; Tirol austríaco: Binnenthal, Suíça; Piemone, Itália. Em Nordmark, Suécia, cristais de granulometria fina variam entre o diopsídio e a hedenbergita. Nos Estados Unidos, eles são encontrados em Canaan, Connecticut; e DeKlab Junction e Governeur, Nova York.

Augita é o piroxênio mais comum e um importante mineral formador de rocha. Ela é encontrado predominantemente em rochas ígneas, tais como lavas basálticas e intrusivas, gabros, peridotitos e andesitos (ver Quadro 19.1). Augitas quimicamente zonadas são comuns em rochas rapidamente resfriadas, como os basaltos lunares e gabros, bem como para a intrusão Skaergaard, leste da Groenlândia, por exemplo; cristais precocemente formados são mais magnesianos do que os grãos de piroxênio tardio. Belos cristais de augita foram encontrados nas lavas do Vesúvio e em Val di Fassa, Trentino, Itália; e, em Bilina, República Tcheca.

Uso. Variedades transparentes do diopsídio têm sido lapidadas e utilizadas como gemas.

Nome. Diopsídio provém de duas palavras gregas significando *duplo* e *aparência*, pois a zona do prisma vertical pode aparentemente ser orientada de duas formas. Hedenbergita é denominada em homenagem a M. A. Ludwig Hedenberg, químico sueco que a descobriu e descreveu. Augita provém de uma palavra grega significando *brilho*. O nome piroxênio, *estranho ao fogo*, é um nome equivocado que se deu ao mineral porque se pensava que ele não ocorresse em rochas ígneas.

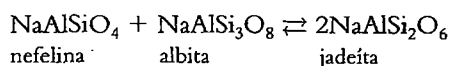
Jadeíta – $NaAlSi_2O_6$

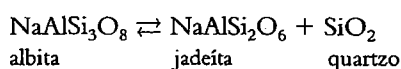
Cristalografia. Monoclínico; $2/m$. Raramente em cristais isolados. Geralmente granular em agregados maciços, compactos.

*C*2/*c*; *a*=9,50, *b*=8,61, *c*=5,24Å, β= 107°26′; *Z*=4. *ds*:3,27(3), 3,10(3), 2,92(8), 2,83(10), 2,42(9).

Propriedades físicas. *Clivagem* {110} em ângulos de 87° e 93°. Extremamente rijo e difícil de quebrar. **D** $6\frac{1}{2}$ - 7. **d** 3,3-3,5. *Cor* branca, verde-maçã (ver Estampa VI, n°2) a verde-esmeralda com Fe. Pode ser branca com manchas verdes. *Brilho* vítreo, nacarado nas superfícies de clivagem. *Óptica*: (+); α= 1,654, β=1,659, γ=1,667; 2V=70°; *X*=*b*, *Z* ∧ *c* = *34°*; *r* > *v*.

Composição e estrutura. Na_2O 15,4%, Al_2O_3 25,2%, SiO_2 59,4% para o membro final puro. Não há substituição de Si pelo Al na jadeíta e a substituição do Fe^{+3} pelo Al é limitada. A jadeíta tem uma composição que é intermediária entre aquela da nefelina, $NaAlSiO_4$, e a da albita, $Na_2AlSi_3O_8$, mas não se forma sob as condições de cristalização destes dois minerais. Contudo, sob altas pressões (10 a 25 quilobars) e temperaturas elevadas (entre 600° e 1000°C) jadeíta forma-se por:

$$\underset{\text{nefelina}}{NaAlSiO_4} + \underset{\text{albita}}{NaAlSi_3O_8} \rightleftarrows \underset{\text{jadeíta}}{2NaAlSi_2O_6}$$

De modo similar, a jadeíta forma-se a altas temperaturas e à custa somente da albita, de acordo com a seguinte reação:

$$\underset{\text{albita}}{NaAlSi_3O_8} \rightleftarrows \underset{\text{jadeíta}}{NaAlSi_2O_6} + \underset{\text{quartzo}}{SiO_2}$$

(ver a Fig. 19.42). A estrutura da jadeíta é apresentada na Fig. 18.16.

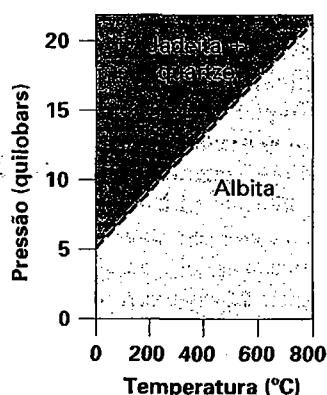



FIGURA 19.42 Campos de estabilidade determinados experimentalmente para albita e jadeíta + quartzo. Curva de reação é posicionada de forma aproximada (linha tracejada).

Características diagnósticas. Caracterizada pela sua cor verde e agregados compactos de fibras rijas. Em superfícies polidas, a nefrita (um anfibólio) apresenta brilho oleoso, a jadeíta, vítreo.

Ocorrência. A jadeíta somente é encontrada em rochas metamórficas. Experimentos de laboratório mostram que alta pressão e temperaturas relativamente baixas são os fatores necessários para a formação da jadeíta. Estas ocorrências são encontradas perto das margens da crosta continental (zonas de paleosubducção) como nos Alpes, na Califórnia e no Japão. Na Formação Franciscan, da Califórnia, piroxênio jadeítico está associado com glaucofano, aragonita, moscovita, lawsonita e quartzo.

Uso. A jadeíta é altamente valorizada no Oriente, especialmente na China, onde é trabalhada sob a forma de ornamentos e utensílios de grande variedade e beleza. Foi também utilizada por povos primitivos para vários tipos de armas e implementos.

Nome. O termo *jade* designa tanto a jadeíta como o anfibólio nefrita.

Espécies semelhantes. *Onfacita* é uma variedade verde-brilhante de um tipo de augita cuja composição é rica em $NaAlSi_2O_6$ com grupo espacial *C*/2/*c* ou *P*2/*n*. Ela ocorre em eclogitos, os quais contêm onfacita e granada rica em piropo como constituintes principais. Estas rochas são resultado de metamorfismo de altas pressões e altas temperaturas. Eclogitos são os equivalentes de basaltos metamorfizados quimicamente, mas contêm minerais de maior densidade (ver Fig. 11.15). A onfacita também é encontrada em kimberlitos. O nome *onfacita* vem do grego *omphax*, significando uma uva verde, em alusão a sua cor característica.

Egirina – $NaFe^{+3}Si_2O^6$

Cristalografia. Monoclínico; $2/m$. Cristais são prismáticos delgados com terminações abruptas. Frequentemente em agregados fibrosos. Faces frequentemente são imperfeitas.

*C*2/*c*; *a*=9,66, *b*=8,79, *c*=5,26Å, β= 107°20′; *Z*=4. *ds*: 6,5(4), 4,43(4), 2,99(10), 2,91(4), 2,54(6).

Propriedades físicas. *Clivagem* {110} imperfeita e em ângulos de 87° e 93°. **D** 6 - $6\frac{1}{2}$. **d** 3,40-3,55. *Brilho* vítreo. *Cor* preta, marrom ou verde. Translúcido. *Óptica* para egirina: (−); α= 1,776, β=1,819, γ=1,836; 2V=60°; *Y*=*b*, *Z* ∧ *c* = 8°; *r* > *v*. egirina-augita: (1) com índices inferiores e pleocroísmo em verde e marrom.

Composição e estrutura. Embora o termo *egirina* seja a denominação recomendada para $NaFe^{+3}Si_2O_6$, tanto *egirina* como *acmita* tem sido utilizados para os piroxênios desta composição. Egirinas mostram uma ampla variação de composição, mas na maioria das espécies a substituição ocorre de acordo com $Na^{+}Fe^{+3} \rightleftarrows Ca^{+2}(Mg,Fe^{+2})$, que ocasiona uma série completa para a egirina, com um membro intermediário denominado *egirina-augita*. Zoneamento composicional é muito comum em egirina com composições tendendo para a augita (nos núcleos), e bordas tendendo a serem enriquecidas no componente egirina. A estrutura da egirina é semelhante a dos outros piroxênios do tipo *C*2/*c* (ver a Fig. 18.16).

Características diagnósticas. A associação aos cristais delgados, prismáticos, alongados, de cor marrom a verde são características. Contudo, não são facilmente determinados sem testes ópticos.

Ocorrência. A egirina é um mineral formador de rocha comparativamente raro e encontrado em rochas ígneas ricas em Na e pobres em SiO_2, tais como nefelinassienitos e fonólitos. Associa-se a ortoclásio, feldspatoides, augita e anfibólios sódicos. Também é encontrado em rochas metamórficas associadas com glaucofano ou riebeckita. Ocorre nos nefelinassienitos e rochas relacionadas da Noruega, sul da Groenlândia e Península de Kola, Rússia. Nos Estados Unidos, é encontrada em belos cristais em Magnet Cove, Arkansas. No Canadá, no Monte St. Hilaire, Quebec.

Nome. Modificado de Egir, o deus escandinavo do mar, pois o mineral teve sua primeira descrição na Noruega.

Espodumênio – $LiAlSi_2O_6$

Cristalografia. Monoclínico; $2/m$. Cristais prismáticos, frequentemente achatados em {100}. Verticalmente são profundamente estriados. Cristais geralmente grossos e com faces rugosas; alguns relativamente grandes. Ocorre também em massas cliváveis. Macla comum em {100}.

$C2/c$; a=9,52, b=8,32, c=5,25Å, β= 110°28'; Z=4. *ds*:4,38(5), 4,21(6), 2,93(10), 2,80(8), 2,45(6).

Propriedades físicas. *Clivagem* {110} perfeita e em ângulos de 87° e 93°. Geralmente com partição bem desenvolvida em {100}. **D** $6\frac{1}{2}$ - 7. **d** 3,15-3,20. *Brilho* vítreo ou fosco. *Cor* branca, cinza, rosa, amarela, verde. Transparente a translúcido. *Óptica:* (+); α= 1,660, β=1,676, γ=1,676; 2V=58°; $Y=b$, $Z \wedge c$ = 24°; $r < v$. Absorção: $X > Y > Z$. A variedade de cor lilás clara é chamada *kunzita*, e a variedade verde-esmeralda é a *hiddenita*.*

Composição e estrutura. Li_2O 8,0%, Al_2O_3 27,4%, SiO_2 64,6%. Uma pequena quantidade de Li é substituida por Na. A estrutura do espodumênio é a mesma daquela de outros piroxênios $C2/c$. O volume da cela do espodumênio é menor do que a do diopsídio, por exemplo, porque os íons maiores do tipo Ca e Mg são substituidos pelos íons menores Li e Al. Esta redução das dimensões dos íons ocasiona de certa forma um empacotamento mais apertado das cadeias de SiO_3.

Características diagnósticas. Caracterizado pelas clivagem prismática e partição {100}. O ângulo formado por uma direção de clivagem e a partição {100} lembra o ângulo de clivagem da tremolita.

Alteração. O espodumênio altera-se facilmente para outras espécies, tornando-se fosco. Os produtos de alteração incluem argilominerais, albita, *eucriptita*, $LiAlSiO_4$, moscovita e microclínio.

Ocorrência. Espodumênio é encontrado quase que exclusivamente em pegmatitos ricos em lítio (ver Quadro 19.5). Embora seja um mineral comparativamente raro, ocasionalmente ocorre em grandes cristais. Na Mina Etta, Black Hills, Dakota do Sul, cristais medindo até 12 metros de comprimento e pesando muitas toneladas foram encontrados. Foram inicialmente minerados como fonte principal de lítio, mas hoje outros minerais, como a petalita, lepidolita e ambligonita, são de importância igual ou superior. Além disso, muito do lítio comercial é extraido do Li_2CO_3 das salinas. Os maiores produtores de lítio são Rússia, China, Chile e Austrália.

Os principais países produtores de espodumênio gemológico são o Brasil e o Afeganistão. Nos Estados Unidos, belos cristais de kunzita vêm da Califórnia, notadamente do distrito de Pala no Condado de San Diego. Hiddenita vem de Stony Point, Condado Alexander, Carolina do Norte.

Uso. Como gema e como fonte de lítio. Um importante uso do lítio está na graxa para ajudar a reter suas propriedades lubrificantes sob uma ampla variação de temperaturas. É também utilizado no alumínio, cerâmica, vidro, baterias de carga, ar condicionado e soldas.

Nome. *Espodumênio* vem da palavra grega significando *cinza colorida*. O nome *hiddenita* vem de W E. Hidden; *kunzita*, de G. F. Kunz.

Espécies semelhantes. *Eucriptita*, $LiAlSiO_4$ é uma importante fonte de lítio em Bikita, Zimbábue.

Grupo dos piroxenoides

Os três membros seguintes serão discutidos em detalhe:

Wollastonita	$CaSiO_3$
Rodonita	$MnSiO_3$
Pectolita	$Ca_2NaH(SiO_3)_3$

Wollastonita – $CaSiO_3$

Cristalografia. Triclínico; $\bar{1}$. Raramente em cristais tabulares com tanto {001} como {100} proeminente. Geralmente maciço, com clivagem a fibroso; também compacto. *Pseudowollastonita*, $CaSiO_3$, é um polimorfo estável acima de 1120°C; é triclínico, pseudo-hexagonal, com propriedades diferentes daquelas da wollastonita.

$P1$; a=7,94, b=7,32, c=7,07Å, α= 90°2' β= 95°22' γ=103°26'; Z=6. *ds*:3,83 (8), 3,52 (8), 3,31(8), 2,97(10), 2,47(6).

Propriedades físicas. *Clivagem* {100} e {001} perfeitas, [101] boa originando fragmentos irregulares e alongados em b. **D** 5-$5\frac{1}{2}$ - 7. **d** 2,8-2,9. *Brilho* vítreo a nacarado em superfícies de clivagem. Pode ser sedoso quando fibroso. *Cor* incolor, branco ou cinza; ver Estampa VI, nº 3. Translúcido. *Óptica:* (−); α= 1,620, β=1,632, γ=1,634; 2V=40°; Y próximo b, $X \wedge c$ = 32°.

Composição e estrutura. CaO 48,3%, SiO_2 51,7% para $CaSiO_3$ puro. A maior parte das análises estão próximas do membro final puro em composição, embora quantidades consideráveis de Fe e de Mn, e em menor quantidade Mg, possam substituir Ca. A estrutura da wollastonita consiste em cadeias infinitas, paralelas ao eixo c, com uma unidade repetida de três tetraedros torcidos. (ver as Figs. 18.20b e 19.43). Ca está numa coordenação octaédrica irregular e liga as cadeias de SiO_3. *Pseudowollastonita*, estável acima de 1120°C, tem grupo espacial $P\bar{1}$ mas uma cela unitária mais larga (Z=24 quando comparada a Z=6 para a wollastonita). A estrutura básica da pseudowollastonita é muito semelhante àquela da wollastonita.

* N. de R.T.: E a variedade incolor ou amarela, trifana.

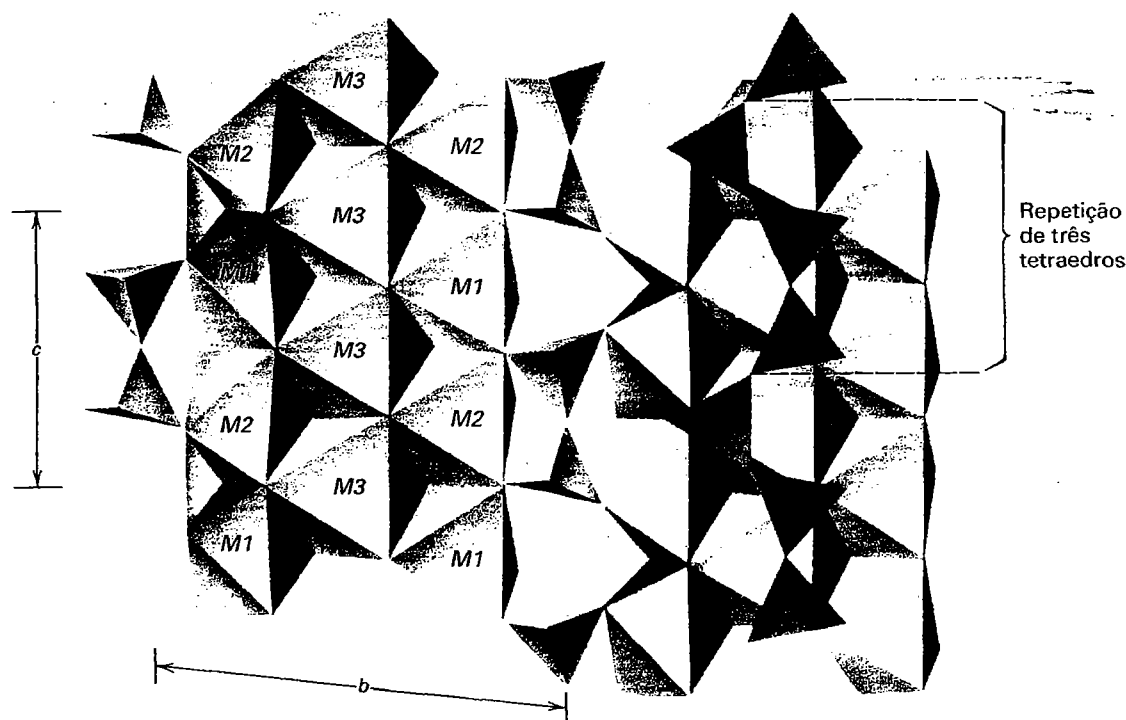
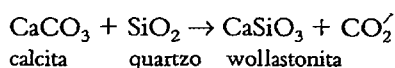



FIGURA 19.43 A estrutura cristalina triclínica da wollastonita. A cadeia silicática tetraédrica apresenta a repetição de três tetraedros. Os íons de Ca^{+2} estão posicionados em bandas octaédricas que são paralelas a *c* e tem três octaedros de largura. Sítios octaédricos são identificados como *M1*, *M2* e *M3*. (Adaptado de Papike, J. J. 1987. *Reviews of Geophysics and Space Physics* 25: 1483-1526.)

Características diagnósticas. Caracterizada por suas duas clivagens de aproximadamente 84°. Assemelha-se à tremolita, mas é distinguida pelo seu ângulo de clivagem.

Ocorrência. A wollastonita ocorre como um mineral de metamorfismo de contato em calcários ricos em Si e se forma pela reação:

$$\underset{\text{calcita}}{CaCO_3} + \underset{\text{quartzo}}{SiO_2} \rightarrow \underset{\text{wollastonita}}{CaSiO_3} + CO_2$$

Associa-se com calcita, diopsídio, andradita, grossulária, tremolita, feldspato do tipo plagioclásio, vesuvianita e epídoto. Com o metamorfismo progressivo de dolomitos silicosos observa-se que a seguinte sequência de formação é frequentemente encontrada começando com o produto formado em temperatura mais baixa: talco→tremolita→diopsídio→ forsterita → wollastonita→periclásio→monticellita (ver Fig. 21.18).

Em alguns lugares, é tão abundante que pode constituir-se no principal mineral da massa rochosa. Estas rochas com wollastonita são encontradas na Floresta Negra, Alemanha; na Bretanha, França; em Willsboro, Nova York; na Califórnia; e no México. Cristais do mineral são encontrados em Csiklova, na Romênia; as Montanhas Harz, Alemanha; e Chiapas, México. Nos Estados Unidos, é encontrado em Diana, Nova York, Condado de Lewys, e no Condado de St. Lawrence. Na Califórnia, em Crestmore, Condado de Riverside.

Uso. A wollastonita é minerada naqueles lugares onde ela constituiu a maior parte da massa rochosa sendo utilizada na fabricação de azulejos.

Nome. Em honra do químico inglês, W. H. Wollaston (1766-1828).

Rodonita – $MnSiO_3$

Cristalografia. Triclínico; $\bar{1}$. Cristais geralmente tabulares, paralelos a {001} (Fig. 19.44); frequentemente rugosos e com bordas arredondadas. Normalmente maciço, compacto a clivável; em grãos imersos na matriz.

*P*1; a=7,79, b=12,47, c=6,75Å, α=85°10′, β= 94°4′ γ=111°29′; Z=10.*ds*:4,78 (4), 3,15 (5), 3,09(3), 2,98(8), 2,93(9), 2,76(10).

Propriedades físicas. *Clivagem* {110} e {$1\bar{1}0$} perfeita. **D.** 5½ - 6. **d** 3,4-3,7. *Brilho* vítreo. *Cor* vermelho-rosa, rosa, marrom, ver Estampa VI, nº 4; frequentemente de cor preta decorrente da cobertura de óxido de manganês. Transparente a translúcido. *Óptica:* (+); α= 1,716-1,733, β=1,720-1,737, γ=1,728-1,747; 2V=60°-75°, $r < v$.

Composição e estrutura. A rodonita raramente é o $MnSiO_3$ puro contendo algum Ca, com um conteúdo mo-

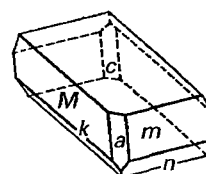
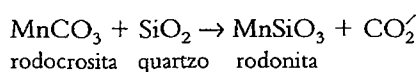



FIGURA 19.44 Rodonita.

lecular máximo de $CaSiO_3$ em torno de aproximadamente 20%. Fe^{+2} pode substituir Mn até aproximadamente 14% de peso de FeO (ver Fig. 19.45). Zn pode estar presente, e variedades ricas em Zn são conhecidas como *fowlerita*. A estrutura da rodonita consiste em cadeias de SiO_3, paralelas ao eixo *c*, com uma unidade de 5 tetraedros torcidos e repetidos (ver Fig. 18.20c). Camadas de cátions alternam-se com as cadeias. A estrutura é semelhante àquela da wollastonita (ver Fig. 19.43) e piroxmanguita, $(Mn,Fe)SiO_3$.

Características diagnósticas. Caracterizada por sua cor rosa e clivagens aproximadamente em 90°C. Distingue-se da rodocrosita pela sua maior dureza e boa clivagem.

Ocorrência. A rodonita é incomum e ocorre em depósitos de manganês e formações ferríferas ricas em manganês, como resultado da infiltração de fluidos geralmente associados com o metamorfismo. Pode ser formada a partir da rodocrosita pela reação:

$$\underset{\text{rodocrosita}}{MnCO_3} + \underset{\text{quartzo}}{SiO_2} \rightarrow \underset{\text{rodonita}}{MnSiO_3} + CO_2$$

Rodonita é encontrada em Långban, Suécia, com outros minerais de manganês e minério de ferro; em grandes massas próximo a Sverdlovsk, nos Montes Urais, Rússia; e em Broken Hill, New South Wales, Austrália. Nos Estados Unidos, a rodonita ocorre em cristais de dimensões razoáveis em calcários metamorfizados com franklinita, willemita, zincita, e outros, em Franklin, Nova Jersey (Fig. 19.46).

Uso. Alguma rodonita é polida para ser utilizada como gema a pedra ornamental. Este material é obtido dos Montes Urais, Rússia e Austrália.

Nome. Derivado da palavra grega que significa *rosa*, em alusão à sua cor.

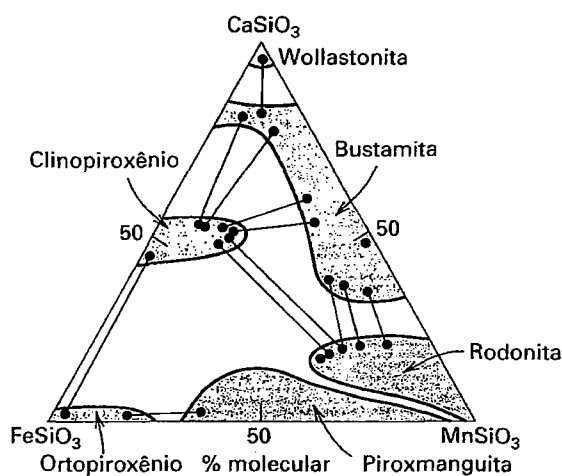



FIGURA 19.45 Extensão dos campos composicionais para composições do piroxênio e piroxenoides no sistema $CaSiO_3$–$FeSiO_3$–$MnSiO_3$. As condições de temperatura e pressão aplicadas a este diagrama são de aproximadamente 600°C e 6 quilobars, respectivamente. As linhas de conexão unem pares minerais que ocorrem naturalmente (Redesenhado de Brown, P. E., E. J. Essene, e D. R.Peacor, 1980. Phase relations inferred from field data for Mn pyroxenes and pyroxenoids. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 74:417-25: ver também *Pyroxenes, Reviews in Mineralogy*.)

FIGURA 19.46 Rodonita, Franklin, Nova Jersey (Museu de Mineralogia de Harvard).

Espécies semelhantes. A *piroxmanguita*, $(Mn,Fe)SiO_3$, é estruturalmente muito semelhante à rodonita, mas com a unidade repetida de sete tetraedros na cadeia SiO_3 (ver Fig. 18.20d). *Piroxiferrita*, $Ca_{0,15}Fe_{0,85}SiO_3$, isoestrutural da piroxmanguita, é um mineral relativamente comum em lavas lunares. *Bustamita* $(Mn,Ca,Fe)SiO_3$, é estruturalmente muito semelhante à wollastonita. Todos estes piroxenoides apresentam extensos campos de solução sólida, como mostrado na Fig. 19.45. *Tefroita*, Mn_2SiO_4, um mineral vermelho a cinza associado com a rodonita, é isoestrutural com a olivina.

Pectolita – $NaCa_2(SiO_3)_3O(OH)$ IV

Cristalografia. Triclínico; $\bar{1}$. Cristais alongados paralelamente ao eixo *b*. Normalmente em agregados de cristais aciculares. Geralmente radiados e com aparência fibrosa (Fig. 19.47). Em massas compactas.

$P\bar{1}$; a=7,99, b=7,04, c=7,02Å, α=90°31′, β= 95°11′ γ=102°28′; Z=2. *ds*:3,28 (7), 3,08 (9), 2,89(10), 2,31(7), 2,28(7).

Propriedades físicas. *Clivagem* {001} e {100} perfeita. **D** 5. **d** 2,8 ±. *Brilho* vítreo a sedoso. *Cor* incolor, branco, verde, amarelo ou cinza. Transparente. *Óptica:* (+); α= 1,595, β=1,604, γ=1,633; 2V=60°, $Z \approx b$, $X \wedge c$= 19°.

Composição e estrutura. CaO 33,8%, Na_2O 9,3%, SiO_2 54,2% H_2O 2,7%. Em alguns exemplares de pectolita, Mn^{+2} substitui o Ca. A estrutura da pectolita contêm cadeias de SiO_3, paralelas ao eixo *b*, a unidade repetida consiste em três tetraedros torcidos (ver Fig. 18.20b) semelhante àquela encontrada na wollastonita. Os íons de Ca estão em uma coordenação octaédrica, e o Na está presente em coordenação octaédrica muito distorcida.

Características diagnósticas. Caracterizada por duas direções de clivagem perfeita, originando fragmentos acicula-

FIGURA 19.47 Pectolita (branca e fibrosa) com pequenos feixes arredondados de prehnita (cinza). Paterson, Nova Jersey (Museu de Mineralogia de Harvard).

res e afiados que podem perfurar a pele caso não sejam cuidadosamente manuseados. Lembra a wollastonita.

Ocorrência. A pectolita é um mineral secundário com ocorrência semelhante à das zeólitas. Encontrado forrando cavidades em basalto, associada com várias zeólitas, prehnita, calcita, e assim por diante. Encontrado em Bergen Hill e West Paterson, Nova Jersey. No Canadá, em Asbestos e Monte St. Hilaire, Quebec.

Nome. Da palavra grega significando *compacto*, em alusão ao seu hábito.

Grupo dos anfibólios

Os seguintes anfibólios, inossilicatos comuns de cadeia dupla, são descritos em detalhe:

Antofilita	$Mg_7Si_8O_{22}(OH)_2$
Série da cummingtonita	
Cummingtonita	$Mg_7Si_8O_{22}(OH)_2$
Grunerita	$Fe_7Si_8O_{22}(OH)_2$
Série da tremolita	
Tremolita	$Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$
Actinolita	$Ca_2(Mg,Fe)_5Si_8O_{22}(OH)_2$
Hornblenda	$X_{2\text{-}3}Y_5Z_8O_{22}(OH)_2$
Grupo dos anfibólios sódicos	
Glaucofano	$Na_2Mg_3Al_2\ Si_8O_{22}(OH)_2$
Riebeckita	$Na_2Fe_3^{+2}Fe_2^{+3}\ Si_8O_{22}(OH)_2$

Antofilita – $Mg_7Si_8O_{22}(OH)_2$

Cristalografia. Ortorrômbico; $2/m2/m2/m$. Raramente em cristais distintos. Normalmente aciculares ou fibrosos.

Pnma; a=18,56, b=18,08, c=5,28 Å; Z=4. *ds*:8,26 (6), 3,65 (4), 3,24(6), 3,05(10), 2,84(4).

Propriedades físicas. *Clivagem* {211} perfeita; (210) ^ $(2\bar{1}0)$ = 55°. **D** $5\frac{1}{2}$-6. **d** 2,85 – 3,2. *Brilho* vítreo. *Cor* cinza a vários tons de verde, marrom e bege; ver Estampa VI, nº5. *Óptica:* (−); α= 1,60-1,69, β=1,61-1,71, γ=1,62-1,72; 2V=70°- 100°, $X = a$, $Y=b$. Absorção $Z>Y$ e X. Índices aumentando com o teor de Fe.

Composição e estrutura. *Antofilita* é o membro final e parte de uma série de solução sólida de $Mg_7Si_8O_{22}(OH)_2$ a $Fe_7Si_8O_{22}(OH)_2$; em mais altos conteúdos de Fe (Mg/Mg + Fe<0,5) é conhecida como ferroantofilita. *Gedrita* é uma variedade da antofilita contendo Al, com a composição do membro final aproximando-se de $Mg_5Al_2\ Si_6Al_2O_{22}(OH)_2$. Em temperaturas moderadas existe um intervalo de imiscibilidade entre os grãos de antofilita e de gedrita. A estrutura da antofilita e gedrita são semelhantes, ambas com grupo espacial ortorrômbico *Pnma*. A relação entre a cela unitária do ortoanfibólio com a do clinoanfibólio é apresentada na Fig. 18.25a.

Características diagnósticas. Caracterizada por sua cor marrom cravo-da-índia, mas, a não ser em cristais, não pode ser diferenciada de outros anfibólios tais como a cummingtonita ou grunerita sem testes ópticos e de raios X.

Ocorrência. Antofilita resulta do metamorfismo de rochas ricas em Mg, tais como as rochas ígneas ultrabásicas

e folhelhos dolomíticos impuros. É comum em gnaisses com cordierita e xistos. Pode se formar como um produto de retrometamorfismo recobrindo relíquias de ortopiroxênios e olivina (ver Fig. 19.38). Ocorre em Kongsberg, Noruega, e em muitas localidades no sul da Groenlândia. Nos Estados Unidos, é encontrada em muitas localidades da Pensilvânia, no sudoeste de New Hampshire e centro de Massachusetts, em Gravelly Range e Tobaco Root Mountains do sudoeste de Montana, e em Franklin, Carolina do Norte.

Nome. Da palavra latina *anthopyllum*, significando cravo-da-índia, em alusão a sua cor.

CUMMINGTONITA - $Mg_7Si_8O_{22}(OH)_2$
GRUNERITA - $Fe_7Si_8O_{22}(OH)_2$

Cristalografia. Monoclínico; $2/m$. Raramente em cristais bem definidos. Normalmente fibrosos ou lamelares, frequentemente radiados.

$C2/m$; para a grunerita, a=9,9, b=18,44, c=5,34 Å, β= 102°0′; comprimento da cela decresce com o aumento de Mg (ver Fig. 19.48); Z=2. *ds*: 9,21 (5), 8,33 (10), 3,07(8), 2,76(9), 2,51(6).

Propriedades físicas. *Clivagem* {110} perfeita. **D** $5\frac{1}{2}$ -6. **d** 3,1 – 3,6. *Brilho* sedoso; ver Estampa VI, nº6. *Cor* vários tons de marrom. Translúcido; irá transmitir luz nas bordas mais finas. *Óptica*: (−) para grunerita e (+) para a cummingtonita; α= 1,65-1,69, β=1,67-1,71, γ=1,69-1,73; 2V grande, Y=b, $Z \wedge c$= 13-20°(ver Fig. 19.49). $r < v$ para cummingtonita; $r > v$ para a grunerita. Essencialmente não pleocroica.

Composição e estrutura. A série cummingtonita-grunerita estende-se de aproximadamente $Fe_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$ até o membro final $Fe_7Si_8O_{22}(OH)_2$. Membros com Mg < Fe (porcentagem atômica) são chamados de cummingtonita; aquelas com Fe> Mg como grunerita (na literatura esta divisão sempre é colocada como 50% de Fe). Mn^{+2} pode estar presente tanto quanto $Mn_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$, com a maioria do Mn na posição *M4*. Al_2O_3 e CaO vão de um máximo de 0,4 a 0,9% de peso, respectivamente. A estrutura (ver Fig. 18.22) da maioria dos membros da série cummingtonita-grunerita é $C2/m$, como aquela da tremolita; contudo, algumas cummingtonitas ricas em Mg têm uma simetria $P2_1/m$.

Características diagnósticas. Caracterizada pela sua cor marrom-clara, frequentemente com hábito radiado, acicular. Pode ser impossível de distinguir da antofilita ou da gedrita sem testes ópticos e de raios X.

Ocorrência. A cummingtonita é um constituinte de rochas regionalmente metamorfizadas e ocorre em anfibolitos. Geralmente coexiste com hornblenda ou actinolita (ver linhas de conexão na Fig. 18.21). Cummingtonita rica em Mg pode também coexistir com antofilita, devido a um pequeno intervalo de imiscibilidade entre a antofilita e a porção rica em Mg da série cummingtonita-grunerita (ver Fig. 18.25b). Fenocristais de cummingtonita foram relatados em algumas rochas ígneas como os dacitos. Variedades ricas em Mn ocorrem em unidades manganesíferas metamorfizadas. Gruneritas são características das formações ferríferas metamorfizadas na região do Lago Superior e no Labrador Trough.

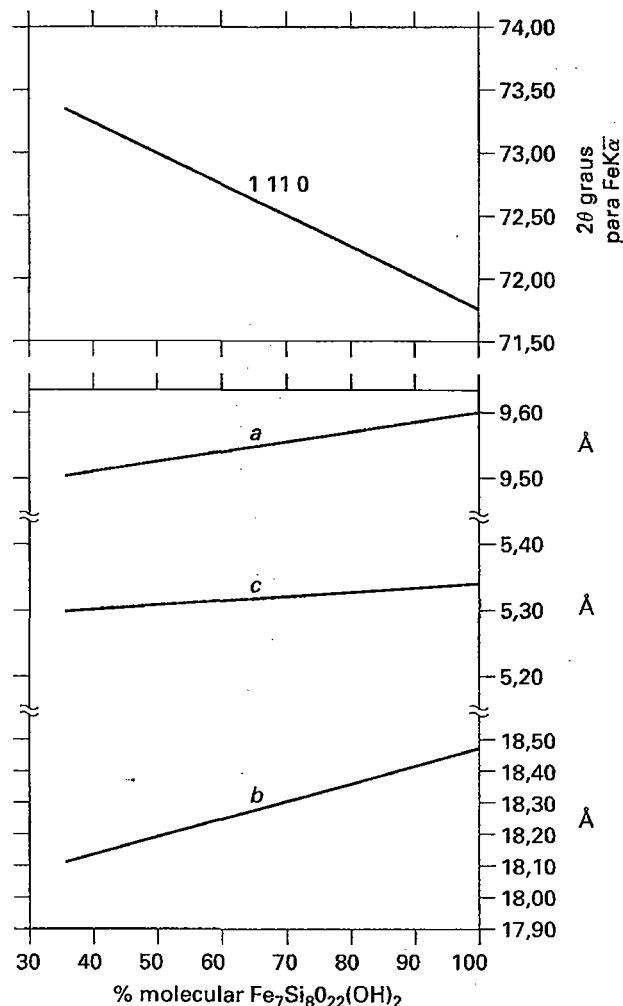



FIGURA 19.48 Variação nos parâmetros das celas unitárias *a*, *b* e *c* em função da composição na série da cummingtonita – grunerita. As linhas mais para o topo indicam a posição angular (2 θ) do pico de difração 1,11,0 (como registrado no padrão de difração ou numa fotografia de raios X: ver Capítulo 14) em função da composição da série cummingtonita-grunerita (utilizando radiação FeKα), (de Klein, C. e D.R. Waldbaum, 1967. X-ray cristallographic properties of the cummingtonite-grunerite series. *Journal of Geology* 75:379-92).

Sob metamorfismo progressivo, cummingtonita e grunerita quebram-se para membros das séries dos ortopiroxênios ou da olivina (ver Fig. 19.38).

Uso. *Amosita*, é uma variedade asbestiforme muito rara da grunerita, que somente foi minerada na parte oeste do Transvaal, província da África do Sul (ver Fig. 19.50). O nome varietal é derivado da palavra *Amosa*, sigla da companhia "Asbestos Mines of South Africa". Poucos dados ainda são disponíveis sobre os possíveis danos à saúde ocasionados por este tipo de asbesto (ver Ross 1981 e 1982). Para comparação e uma discussão mais abrangente sobre os asbestos, ver *crisotila* e *crocidolita* e Quadro 19.2.

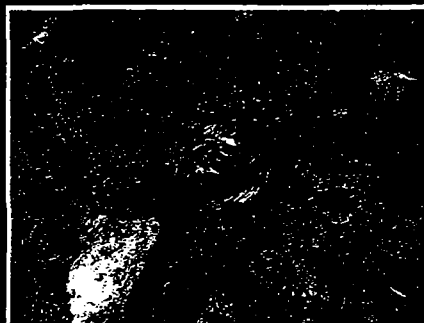
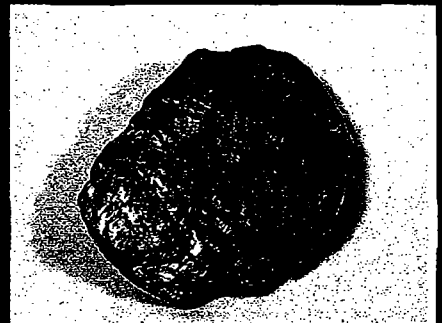
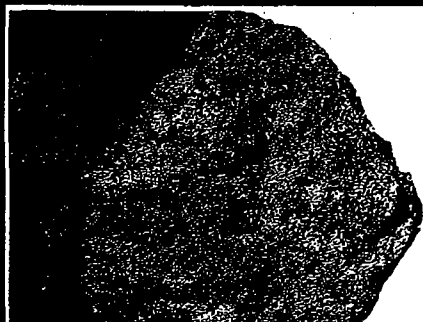
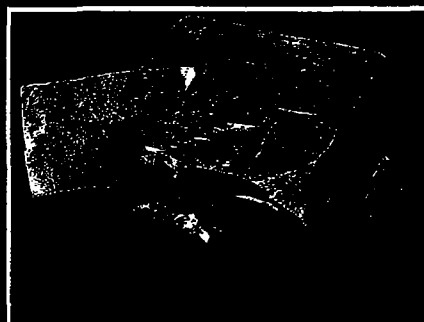
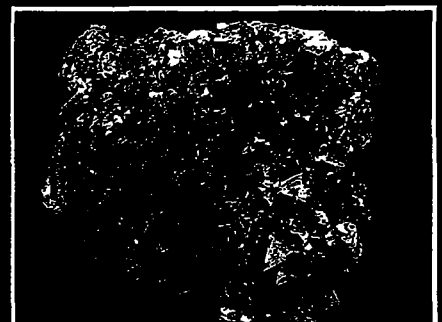
Nomes. Cummingtonita é modificado de Cummington, Massachusetts, e grunerita de Grüner, químico francês do século dezenove.

Estampa I

1. Ouro no quartzo

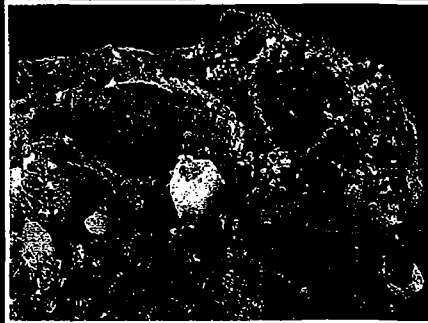
2. Prata

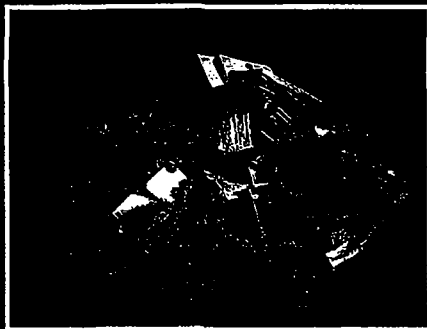
3. Cobre

4. Cristais de enxôfre

5. Diamante (cristais octaédricos arredondados) em kimberlito

6. Grafita

7. Bornita. Fratura recente com leve embaçamento púrpura

8. Galena (cristais cúbicos)

9. Cristais de esfarelita

*Todos os espécimes minerais fotografados para estas Estampas são do Museu de Mineralogia da Universidade de Harvard. Carl A. Francis e William C. Metropolis providenciaram acesso à coleção e auxiliaram na seleção. Fotografias de John Savickas, Albuquerque, Novo México.

Estampa II

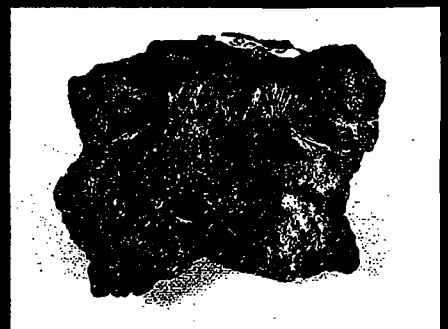
1. Calcopirita (cristais disfenoides tetragonais) e quartzo branco

2. Pirrotita (cristais hexagonais curvos) com quartzo branco e esfarelita preta

3. Cristais de estibinita

4. Pirita (cristais cúbicos)

5. Molibdenita

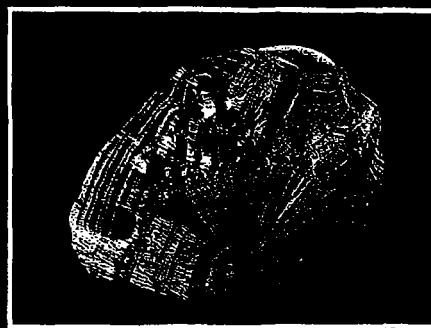
6. Coríndon: coríndon comum em gnaisse mica-feldspático e rubi em zoisita cromífera

7. Hematita; variedade, especularita

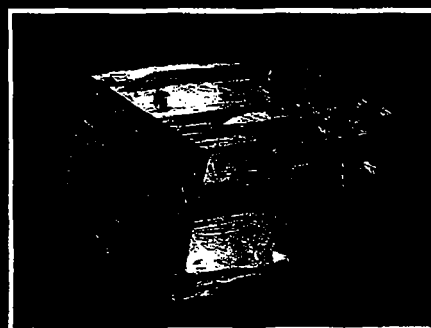
8. Rutilo (cristais maclados)

9. Pirolusita

Estampa III

1. Magnetita (cristais octaédricos)

2. Manganita

3. Goethita

4. Halita (cristais cúbicos)

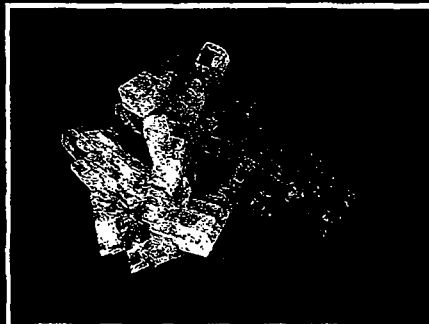
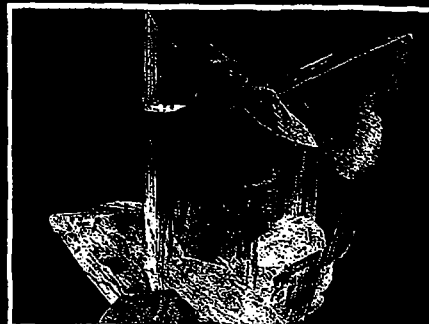
5. Fluorita (cristais cúbicos e fragmentos com clivagem octaédrica)

6. Calcita (fragmento com clivagem romboédrica); variedade, espato-da-islândia

7. Rodocrosita (cristais romboédricos)

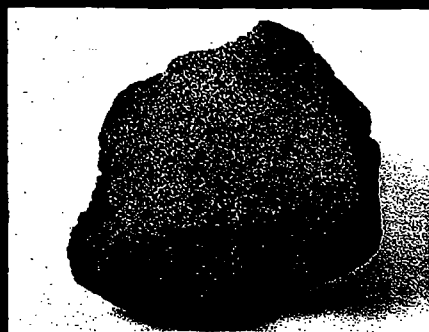
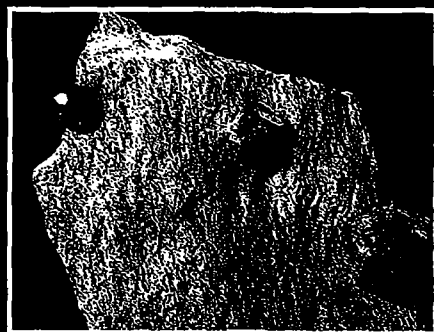
8. Aragonita (cristais prismáticos)

9. Dolomita (cristais "em sela")

Estampa IV

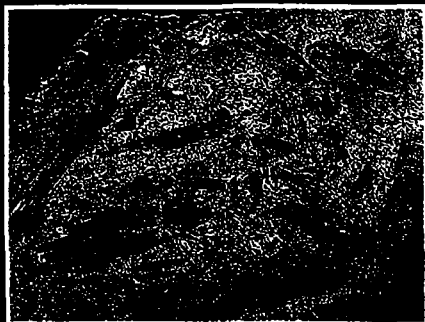
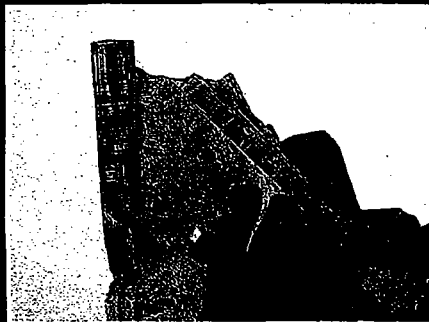
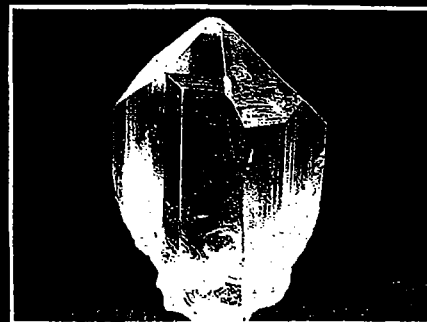
1. Azurita e malaquita

2. Cristais de barita em hematita botrioide

3. Cristais de gipsita

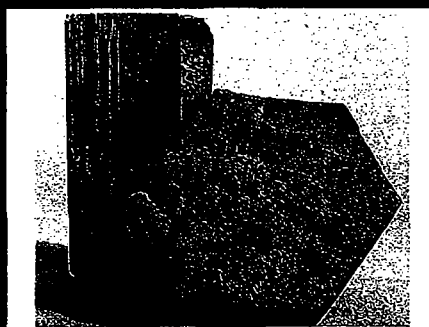
4. Cristais de apatita (azul) em calcita de granulometria grossa

5. Turquesa

6. Olivina

7. Cristais de granada (almandina) em mica xisto

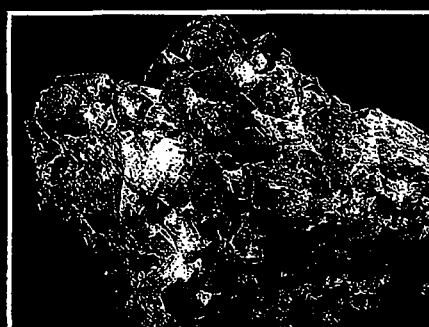
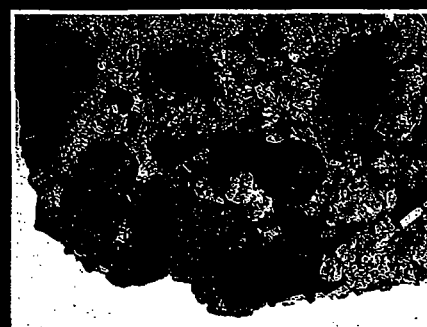
8. Cristais de zircão

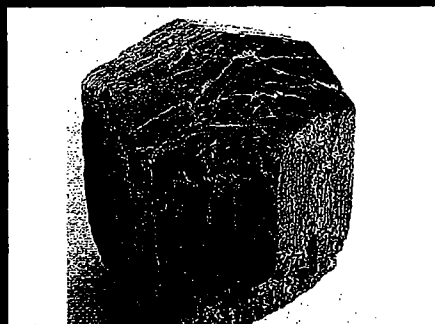
9. Andaluzita; variedade, quiastolita

Estampa V

1. Sillimanita em matriz de quartzo

2. Cristais de cianita e estaurolita em paragonita xisto

3. Cristal de topázio

4. Vesuvianita em matriz de calcita

5. Berilo: berilo comum e água-marinha

6. Cristais de turmalina: preto ("schorlita ou afnisita"), variedades rosa e verde

7. Fragmento de enstatita com clivagem

8. Diopsídio com calcita

9. Augita com feldspato potássico

Estampa VI

1. Cristal de augita

2. Jadeíta

3. Volastonita e alguns grãos de diopsídio verde

4. Rodonita com calcita e willemita castanha

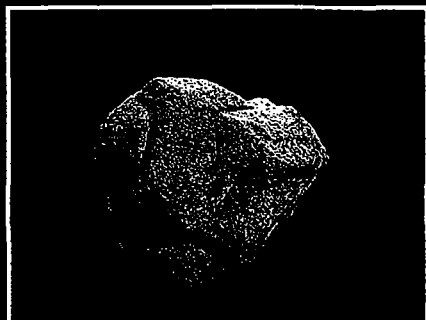
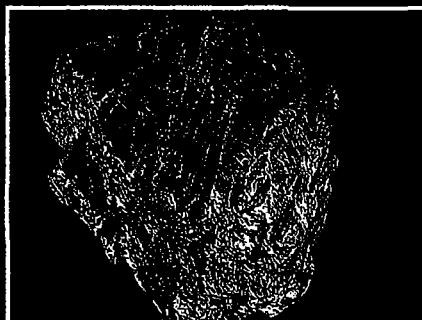
5. Antofilita

6. Grunerita; variedade asbestiforme "amosita"

7. Actinolita em matriz de clorita

8. Seção de cristais de hornblenda em uma matriz albítica

9. Bandas do asbesto crisotila dentro de matriz serpentinítica (uma mistura de lizardita e de antigorita)

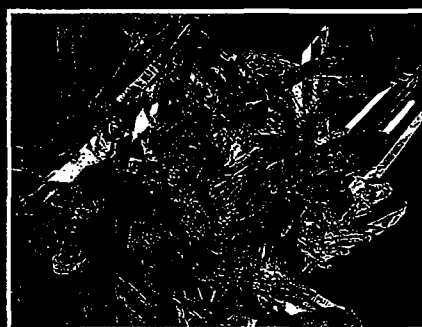
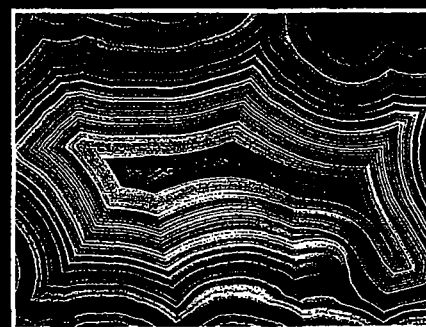
Estampa VII

1. Caolinita, pseudomorfos sobre ortoclásio com macla de Carlsbad

2. Talco

3. Grupo de cristais de moscovita

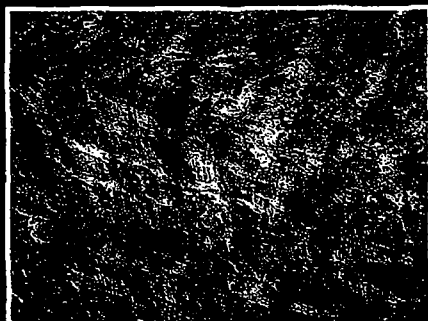
4. Flogopita

5. Biotita

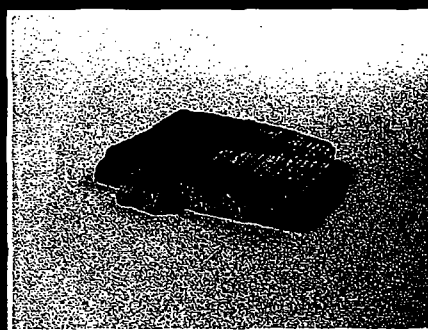
6. Lepidolita com albita

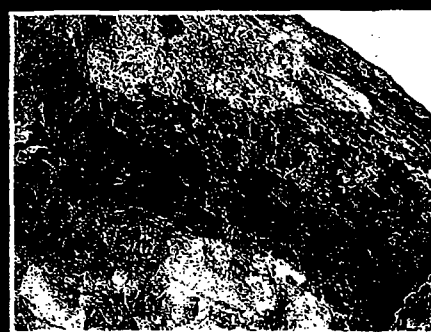
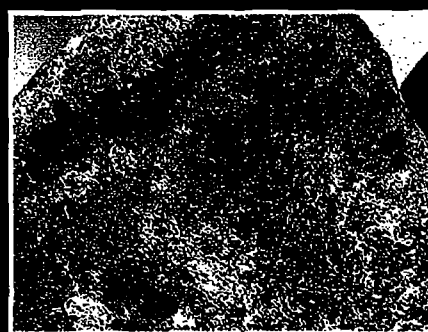
7. Clorita

8. Cristais de quartzo

9. Calcedônia; bandeada em ágata

Estampa VIII

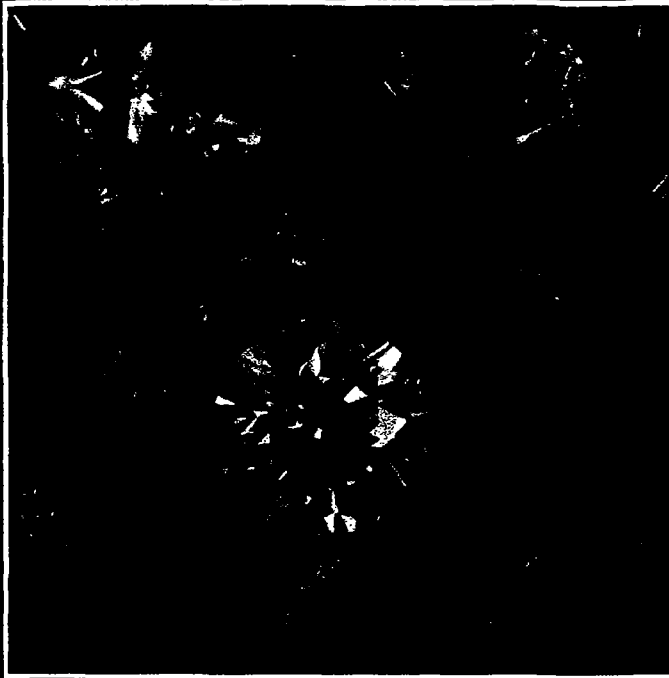
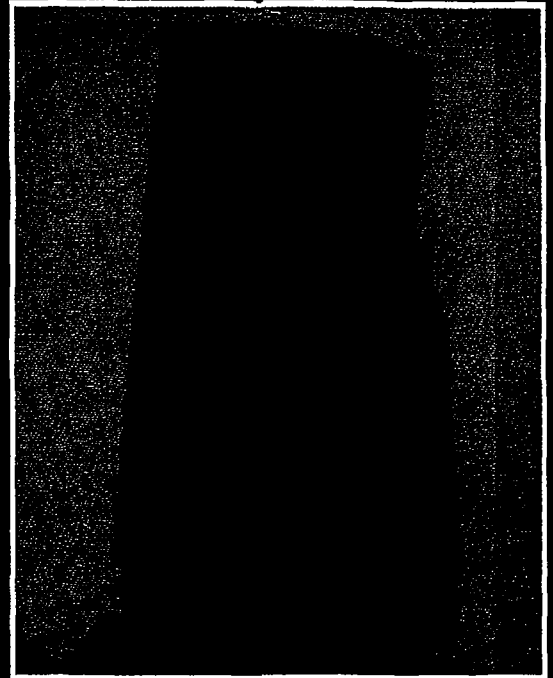
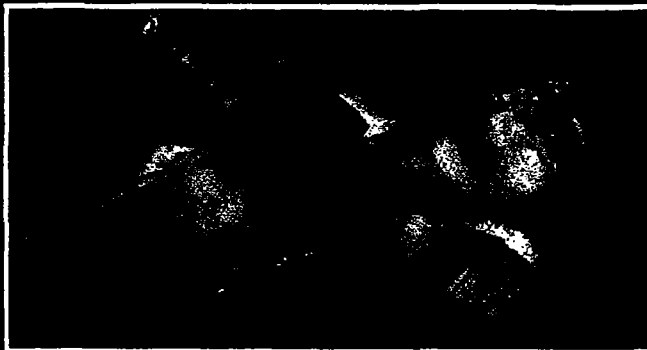
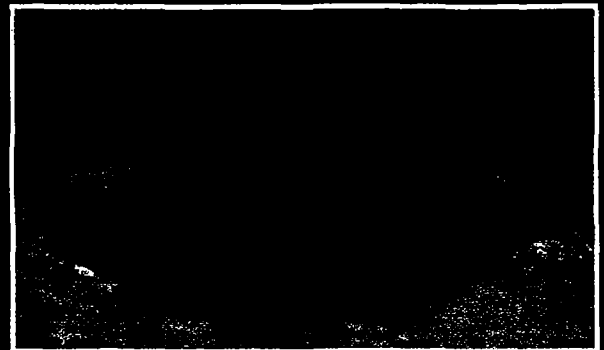
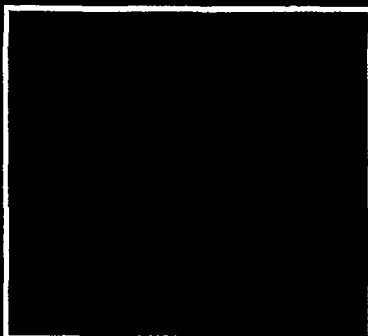
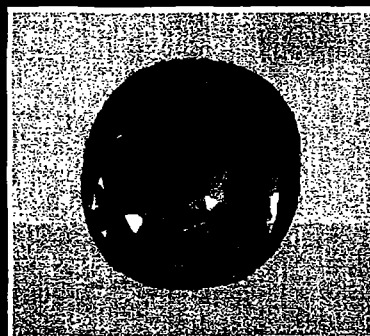
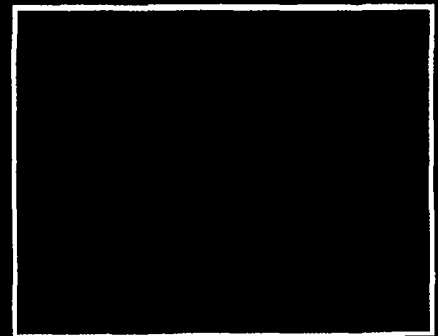
1. Fragmento de microclínio com clivagem e textura pertítica

2. Detalhe da textura pertítica do microclínio da fotografia nº 1

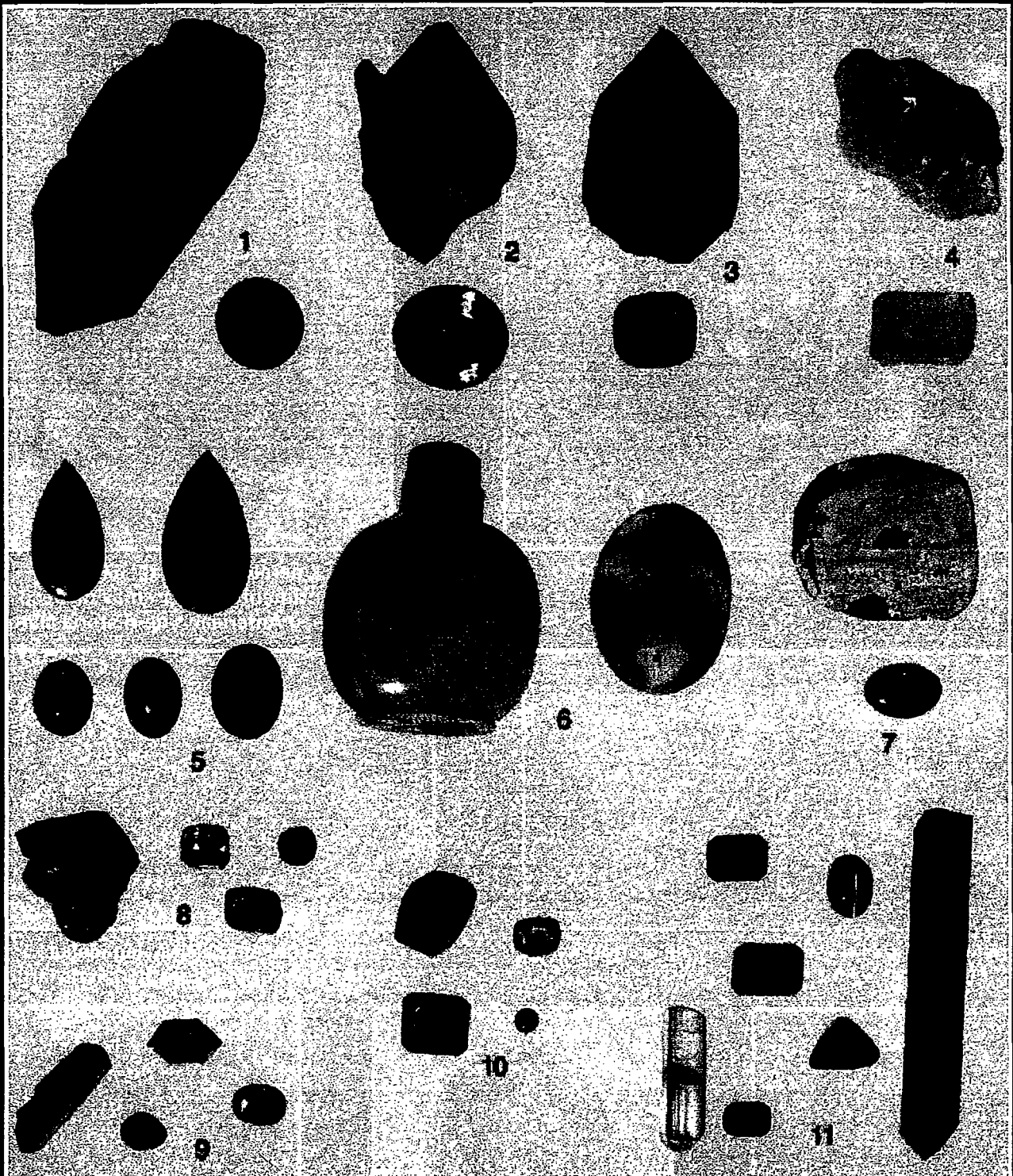
3. Cristais de microclínio: variedade verde, amazonita

4. Ortoclásio; cristais maclados segundo Carlsbad em matriz traquítica

5. Plagioclásio: variedade, labradorita mostrando lamelas com macla albita e iridescência (conhecida como labradorescência)

6. Leucita; fenocristais trapezoédricos em fonólito

7. Sodalita com nefelina e moscovita

8. Lazurita com pirita em mármore

9. Estilbita

Estampa IX

1. Cristais de diamante cortados em pedras de 5 quilates

2. A "Esmeralda Patricia"; 6,6 cm de comprimento, 126 gramas de peso. (Museu Americano de História Natural)

3. Cristais naturais de safira, 3,5 cm de comprimento

4. Cristal de rubi em calcita, Jagadalaic, Afeganistão. Cristal com 1,3 cm de largura

5. A "Esmeralda Denise", 83,1 quilates

6. Safira, 6,5 quilates

7. Rubi, 7,21 quilates

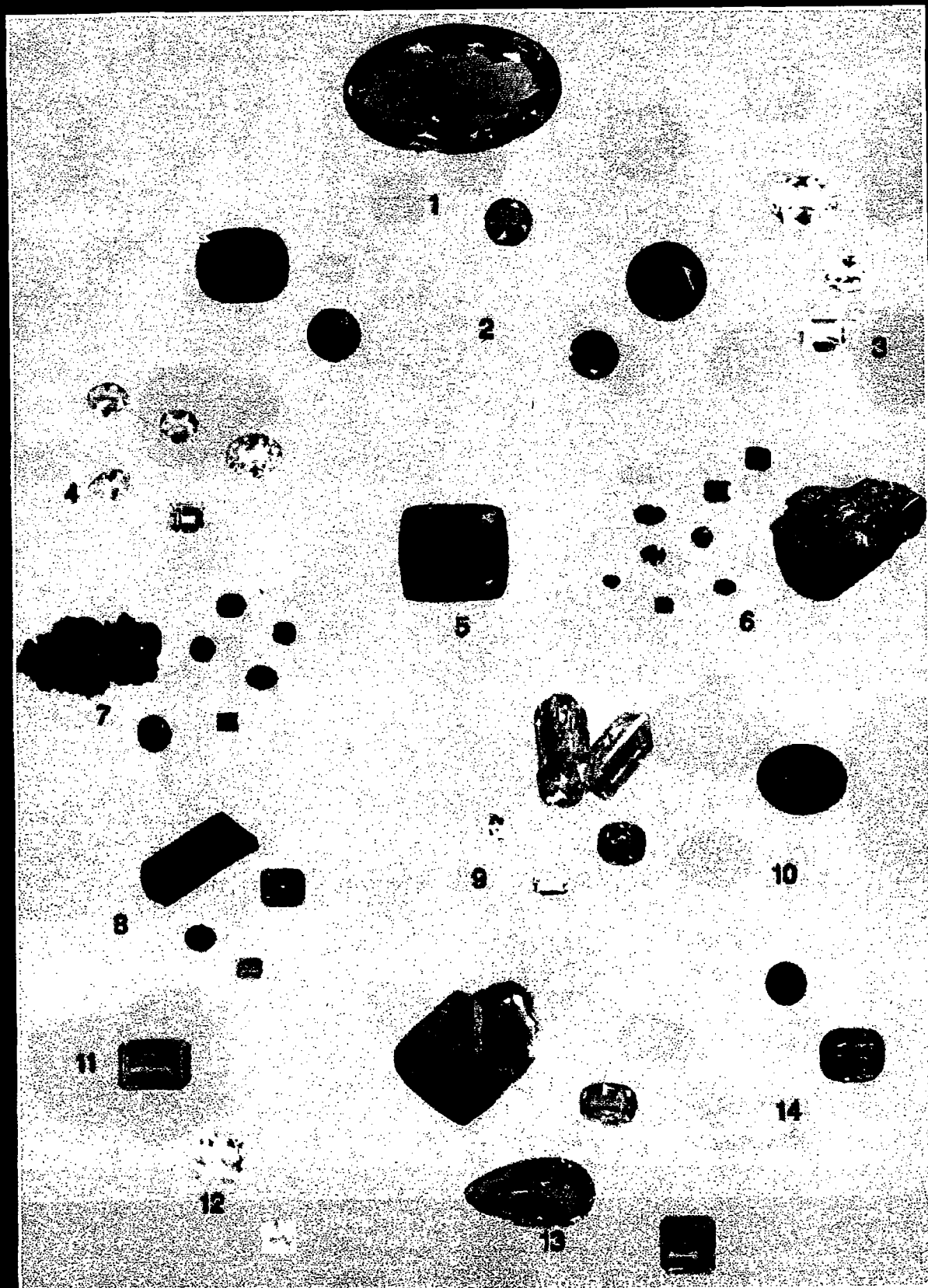
Estampa X

1. Quartzo enfumaçado
2. Ametista
3. Citrino
4. Quartzo rosa
5. Quartzo (com exceção da aventurina) microcristalino. No sentido horário na parte superior esquerda: quartzo aventurino, ágata, cornalina, crisoprásio, olho-de-tigre
6. Garrafa de rapé, feita de ágata e ágata-musgo
7. Opala
8. Crisoberilo
9. Zircão
10. Espinélio
11. Turmalina

(Museu de Mineralogia de Harvard)

Estampa XI

1. Olivina (peridoto)
2. Granada
3. Topázio, cores naturais
4. Topázio. Da esquerda para a direita: grânulo estriado incolor; colorido por irradiação; tratado por calor após irradiação; abaixo: gema cortada de material tratado
5. Lápis-lazúli
6. Jadeíta
7. Turquesa
8. Berilo
9. Cristais sintéticos de esmeralda

(Museu de Mineralogia de Harvard)

Estampa XII

1. Fluorita
2. Esfarelita
3. Petalita
4. Ambligonita
5. Sinhalite
6. Diopsídio
7. Dioptásio
8. Apatita
9. Euclásio
10. Enstatita
11. Barita
12. Fenaquita
13. Brasilianita
14. Scheelita

(Cortesia de A. Rupenthal, Idar-Oberstein, Alemanha)

QUADRO 19.2 Asbesto*: uma mistura e uma confusão de minerais

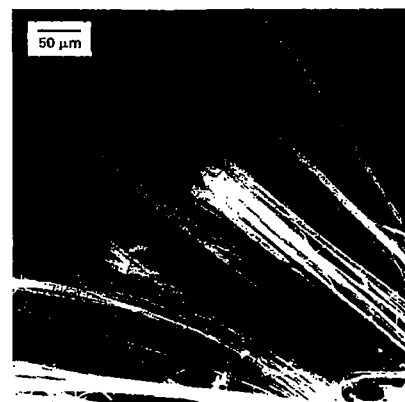
Os noticiários relatam que substâncias tóxicas ameaçam nosso ambiente. Uma delas é o asbesto, um nome que invoca medo. Contudo, a despeito da crença popular, a maioria dos asbestos não tem se revelado danoso nas concentrações encontradas no ambiente interno e externo. Ainda assim, agências reguladoras nos Estados Unidos iniciaram um programa nos anos 1980 para a remoção de material contendo asbesto das escolas e edifícios públicos a um custo de muitos bilhões de dólares. Qual o motivo? Alguma confusão vem do uso do termo asbesto, que é um termo comercial, não mineralógico.

Asbesto é um termo coletivo englobando seis minerais de ocorrência natural que apresentam hábito asbestiforme (ver fotografias). Este hábito fibroso importa em uma qualidade superior para uso como retardantes de fogo, isolantes térmicos e como materiais quimicamente resistentes. As fibras são flexíveis, mas possuem uma resistência à tração semelhante à de um arame de aço. Assim, asbestos têm um amplo apelo comercial. Estes seis diferentes minerais de asbesto pertencem a dois grupos de silicatos: o grupo das serpentinas é representado pelo asbesto crisotilo e o grupo mineral dos anfibólios é representado pelo asbesto riebeckita (crocidolita), grunerita (amosita), antofilita, tremolita e actinolita. Ao lado do hábito, silicatos acamadados (as serpentinas) e silicatos de cadeia dupla (os anfibólios) apresentam diferentes propriedades físicas em grande escala. Aproximadamente 95% do asbesto comercializado é crisotilo. Crisotilo, $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$, ocorre como fibras ocas (como um canudo para refrigerante; ver Figs. 18.38 e 18.39) formadas por folhas de serpentina enroladas como um carpete. Geralmente estas fibras flexíveis e macias são conjuntamente empacotadas, semelhante a um fio. O crisotilo somente apresenta pouca solução sólida e experimentos de laboratório concluiram que a fibra de crisotilo de 10 μm (a dimensão das partículas encontrada no pulmão) dissolve uma solução com o pH equivalente ao do pulmão humano (Hume e Rimstidt, 1992).

Os cinco anfibólios que são minerais de asbesto têm uma maior dureza e as fibras são lisas, relativamente não flexíveis e geralmente são mais espessas e mais aciculares do que o crisotilo. Anfibólios exibem extensa solução sólida e, como consequência, é esperada uma reatividade de superfície variando significativamente de um anfibólio para outro. Experimentos de laboratório com crocidolita demonstram que o mineral apresenta baixa solubilidade e pode ter um tempo de permanência no pulmão de centenas de anos (Werner et al., 1995). Especialistas da saúde concordam que dos seis minerais de asbesto, a crocidolita é o mais carcinogênico. Especificamente, somando-se ao câncer de pulmão, pode ocasionar mesotelioma, um tipo virulento de câncer que ataca o revestimento mais externo do pulmão ou do abdômen. Contudo, a crocidolita foi utilizada em menos de 5% dos produtos comerciais.

A dificuldade de propor aspectos reguladores para os asbestos advém da variabilidade química exibida pelos anfibólios. Muito recentemente, fibras do anfibólio *winchita*, foram citadas como um agente de doenças ocupacionais nos mineiros de Libby, Montana, EUA. Contudo, no atual esquema de classificação regulatória, o asbesto winchita e a outra forma fibrosa richterita não são classificados como asbesto.

Além disso, as atuais definições do esquema regulatório não caracterizam propriamente os vários minerais de asbestos, não diferenciam entre as doenças associadas, não diferenciam entre os fragmentos de clivagem da serpentina não asbestiforme e os minerais de anfibólio e as fibras dos verdadeiros asbestos. As agências reguladoras não devem considerar todos os tipos de fibras e fragmentos de clivagem um risco para a saúde. Dos resultados disponíveis, riscos associados com exposição ambiental (baixo nível) aos asbestos são mínimos. Mineralogistas são essenciais para avaliar e explicar a complexidade e heterogeneidade dos materiais naturais asbestiformes e não asbestiformes para as agências reguladoras bem como para os médicos pesquisadores. Informações mineralógicas são essenciais para se entender padrões de doenças ou até mesmo a sua falta, nos humanos.

(a)

(b)

Fotomicrografia de (a) asbesto crisotilo e (b) asbesto do tipo crocidolita. Compare a natureza frisada e em forma de corda dos feixes fibrosos do crisotilo à natureza farpada e em forma de agulha dos feixes fibrosos da crocidolita. (fotografias cortesia de M. Ross, U.S. Geological Survey, Reston, Virginia.)

* N. de R. T.: Também chamado de amianto. Esta denominação, porém, deve ser abandonada por recomendações da International Mineralogical Association.

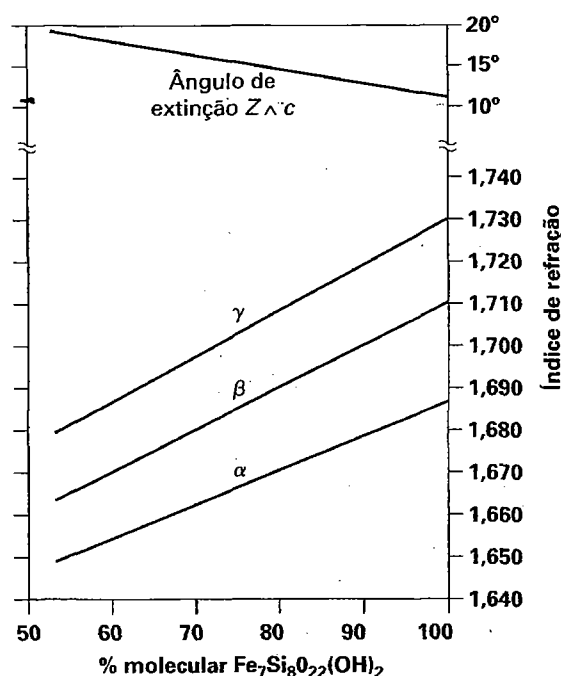



FIGURA 19.49 Variação nos Índices de refração e ângulo de extinção para membros da série monoclinica cummingtonita-grunerita. (De Klein, C. 1964. Cummingtonite-grunerite series: A chemical optical and X-ray study. *American Mineralogist* 49: 963-82.)

TREMOLITA – $Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$ ACTINOLITA – $Ca_2(Mg,Fe)_5Si_8O_{22}(OH)_2$

IV

Cristalografia. Monoclínico; $2/m$. Cristais geralmente prismáticos. A terminação dos cristais é quase sempre formada por duas faces do prisma curto {0*kl*} (semelhante à hornblenda, ver Fig. 19.52). A tremolita é frequentemente laminada e comum em agregados colunares radiados. Em alguns casos em fibras sedosas. Granulometria fina a grossa. Compacta.

C2/m; a=9,84, b=18,05, c=5,28 Å, β= 104°42'; Z=2. *ds*:8,38 (10), 3,27 (8), 3,12(10), 2,81(5), 2,71(9).

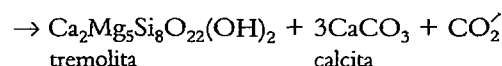
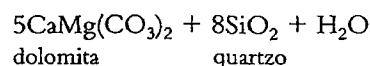
Propriedades físicas. *Clivagem* {110} perfeita; (110) ^ ($1\bar{1}0$) = 56° sempre ocasionando uma superfície quebradiça. **D** 5 - 6. **d** 3,0 – 3,3. *Brilho* vítreo; frequentemente com aspecto sedoso na zona prismática. *Cor* variando do branco na tremolita a verde na actinolita. A cor escurece e a densidade relativa aumenta quando aumenta o teor em Fe, ver Estampa VI, nº7. Transparente a translúcido. Um agregado de fibras de tremolita semelhante a um feltro recebe o nome de *couro da montanha* ou *cortiça da montanha*. Uma variedade compacta, rija, que fornece muito do material conhecido como *jade* é denominada de *nefrita* (veja jadeíta). *Óptica*: (–); α= 1,60-1,68, β=1,61-1,69, γ=1,63-1,70; 2V = 80°, $Y=b$, $Z \wedge c$= 15°. Índices aumentam com o conteúdo em ferro.

Composição e estrutura. Uma completa solução sólida existe da *tremolita* para a *ferroactinolita*, $Ca_2Fe_5Si_8O_{22}(OH)_2$ (ver Fig. 18.21). O nome actinolita é utilizado para membros intermediários. Em ocorrências ígneas e metamórficas de alta temperatura existe uma série completa da tremolita-ferroactinolita até à hornblenda como resultado de uma ampla substituição do Al pelo Si e, concomitantemente, substituições de cátions em outras partes da estrutura. Os nomes *tremolita* e *ferroactinolita* são geralmente utilizados para designar os membros pobres em Al desta ampla escala composicional. Em ocorrências de temperaturas mais baixas, a tremolita (ou a actinolita) pode coexistir com a hornblenda, como resultado da diferença de imiscibilidade entre a tremolita (ou actinolita) e a hornblenda. A estrutura dos membros da série tremolita-ferroactinolita são do tipo *C2/m* (ver Figs. 18.22, 18.23, e página 481).

Características diagnósticas. Caracterizada por prismas finos e boa clivagem prismática. Diferencia-se dos piroxênios pelo ângulo de clivagem e da hornblenda pela cor mais clara.

Ocorrência. A tremolita é frequentemente encontrada em calcários dolomíticos metamorfizados onde forma-se de acordo com a reação:

$$\underset{\text{dolomita}}{5CaMg(CO_3)_2} + \underset{\text{quartzo}}{8SiO_2} + H_2O$$

$$\rightarrow \underset{\text{tremolita}}{Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2} + \underset{\text{calcita}}{3CaCO_3} + CO_2$$

Em temperaturas mais elevadas, a tremolita é instável e produz diopsídio (ver Fig. 19.51). Actinolita é um mineral característico da fácies metamórfica xisto verde. Também ocorre no glaucofanoxisto em coexistência com quartzo, epídoto, glaucofano, pumpellyíta e lawsonita.

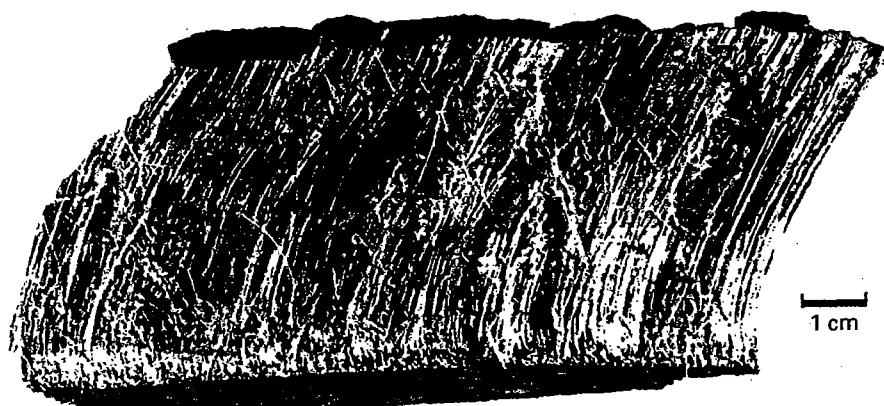



FIGURA 19.50 Amosita, uma variedade asbestiforme do anfibólio grunerita (comercialmente também é conhecido como "asbesto marrom"), Penge, província do Transvaal, África do Sul (comparar com as Figs. 19.53 e 19.55).

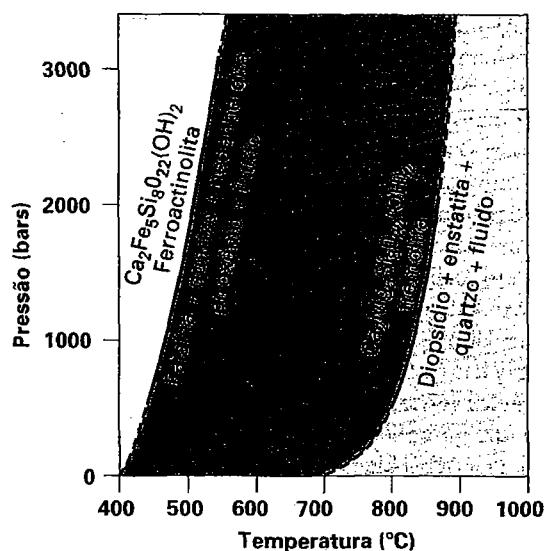



FIGURA 19.51 Comparação dos limites de estabilidade térmica da tremolita e ferro-actinolita. (Conforme Ernst, W.G. 1968. *Amphiboles*. Springer-Verlag, New York, 58.)

Lugares notáveis pelos cristais de tremolita são Ticino, Suíça; no Tirol e Piemonte, Itália. Nos Estados Unidos, em Russell, Governeur, Amity, Pierrepoint, DeKalb e Edwards, Nova York. Cristais de actinolita são encontrados em Greiner, Zillerthal, Tirol, Áustria e na Ilha Catalina, Califórnia. O jade original era provavelmente nefrita que vinha das Montanhas Khotan e Yarkand do Turquestão Chinês. Nefrita foi encontrada na Nova Zelândia, México e América Central; e, nos Estados Unidos, próximo de Lander, Wyoming.

Uso. A variedade compacta, *nefrita*, é utilizada como mineral decorativo e gema.

Nome. Tremolita é derivado do Vale Tremola, próximo a São Gotardo, Suíça. Actinolita vem de duas palavras gregas significando *um raio* e *pedra*, em alusão ao seu hábito frequentemente um pouco radiado.

HORBLENDA – $(Ca,Na)_{2-3}(Mg,Fe,Al)_5Si_6(Si,Al)_2O_{22}(OH)_2$

Cristalografia. Monoclínico; $2/m$. Cristais prismáticos, geralmente terminados em {011}. A zona do prisma vertical mostra, além das faces prismáticas, geralmente {010}, e mais raramente {100} (ver Fig. 19.52). Pode ser colunar ou fibrosa: granulometria fina a grossa.

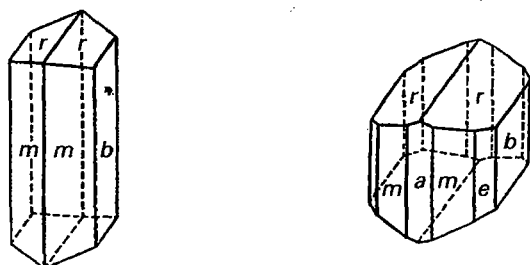



FIGURA 19.52 Cristais de hornblenda.

$C2/m$; a=9,87, b=18,01, c=5,33Å, β= 105°44'; Z=2. *ds*:3,38 (9), 3,29 (7), 3,09(10), 2,70(10), 2,59(7).

Propriedades físicas. *Clivagem* {110} perfeita. **D** 5 - 6. **d** 3,0 – 3,4. *Brilho* vítreo; fibroso; variedade fibrosas quase sempre sedosas. *Cor* tons variados de verde-escuro a preto; ver Estampa VI, nº8. Translúcido; transmite luz nas bordas mais finas. *Óptica:* (−); α= 1,61-1,71, β=1,62-1,72, γ=1,63-1,73; 2V = 30°-90°, Y=b, $Z \wedge c$= 15°-34°. $r > v$ geralmente; pode ser $r < v$. Pleocroísmo X é amarelo-verde, Y é oliva-verde, Z é verde-escuro.

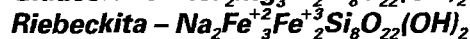
Composição e estrutura. O que é englobado sob o nome de hornblenda é na realidade um amplo e complexo intervalo composicional com variações nas relações Ca/Na, Mg/Fe^{+2}, Al/Fe^{+3}, Al/Si e OH/F. Uma fórmula generalizada para a hornblenda "comum" foi vista atrás, e um exemplo do recálculo da análise do anfibólio é dado na Tabela 5.7. Em elevadas temperaturas, a hornblenda mostra uma série completa em direção a tremolita-ferroactinolita, mas em temperaturas inferiores existe uma lacuna na imiscibilidade. Em algumas rochas vulcânicas, são encontradas oxi-hornblendas com relações Fe^{+3}/Fe^{+2} consideráveis e baixos conteúdos de OH: um exemplo da composição é $NaCa_2Fe^{+2}{}_4Fe^{+3}(AlSi_7)O_{23}(OH)$. A estrutura da hornblenda é semelhante àquela da tremolita $C2/m$ (ver Figs. 18.22 e 18.23). Devido a esta lacuna na imiscibilidade entre os Ca-anfibólios e os Mg-Fe anfibólios, a hornblenda quase sempre contém lamelas de exsolução de grunerita (ver Fig. 12.15).

Características diagnósticas. A forma do cristal e ângulos de clivagem servem para diferenciar a hornblenda dos piroxênios escuros. Geralmente distinguem-se dos outros anfibólios pela cor preta, e da turmalina pela sua clivagem e ausência de estrias.

Ocorrência. Hornblenda é um importante mineral formador de rocha ocorrendo amplamente tanto em rochas ígneas como metamórficas; é particularmente característica de rochas metamórficas de grau médio conhecidas como anfibolitos dos quais a hornblenda e os plagioclásios são os constituintes maiores. Altera-se caracteristicamente para piroxênio tanto durante os estágios magmáticos tardios da cristalização das rochas ígneas como durante o metamorfismo. A hornblenda é um constituinte comum dos sienitos e dioritos.

Nome. Provém de uma palavra do alemão antigo para qualquer mineral prismático de cor escura ocorrendo em minérios mas não contendo metal recuperável.

Espécies semelhantes. Devido à grande variação química na série da hornblenda, muitos nomes foram propostos para os membros com base na composição química e propriedades físicas e ópticas. Os nomes mais comuns com base na composição química são *edenita*, *pargasita*, *hastingsita* e *etschermakita*.

Glaucofano – $Na_2Mg_3Al_2Si_8O_{22}(OH)_2$
Riebeckita – $Na_2Fe^{+2}_3Fe^{+3}_2Si_8O_{22}(OH)_2$

Cristalografia. Monoclínico; $2/m$. Em delgados cristais aciculares: frequentemente agregados: riebeckita algumas vezes é asbestiforme.

$C2/m$; a=9,58, b=17,80, c=5,30 Å, β= 103°48'; Z=2. *ds*:8,42 (10), 4,52 (5), 3,43(6), 3,09(8), 2,72(10).

Propriedades físicas. *Clivagem* {110} perfeita. **D** 6. **d** 3,1 – 3,4. *Brilho* vítreo; fibroso; variedade fibrosas quase sempre sedosas. *Cor* azul, azul-lavanda a preto, mais escuro com o aumento do teor em ferro. *Traço* branco a azul-claro. Translúcido. *Óptica:* (−); α= 1,61-1,72, β=1,62-1,71, γ=1,63-1,72; 2V = 40°-90°, $Y=b$, $Z \wedge c$= 8°. Pleocroísmo em azul *X, Y, Z.*

Composição e estrutura. Raros glaucofanos estão próximos à composição do membro final, $Na_2Mg_3Al_2Si_8O_{22}(OH)_2$, devido a alguma substituição de Fe^{+2} por Mg e Fe^{+3} por Al. Análises de riebeckita não se adaptam muito bem com a fórmula do membro final, pois a soma de cátions $X + Y$ é frequentemente superior a 7, com o Na entrando na posição A, normalmente vaga. Uma série parcial existe entre glaucofanos e riebeckita, com composição intermediária conhecida como *crossita*. A estrutura de ambos os anfibólios sódicos é semelhante à da tremolita $C2/m$ (ver a Fig. 18.22).

Características diagnósticas. Glaucofano e riebeckita são caracterizados pelo seu hábito geralmente fibroso e a cor azul.

Ocorrência. *Glaucofano* é encontrado somente em rochas metamórficas, tais como os xistos, eclogito e mármore. A ocorrência do glaucofano reflete baixas temperaturas e pressões relativamente elevadas, condições metamórficas típicas das observadas na zonas de paleosubducção, em associação com a jadeíta, lawsonita e aragonita. É o maior constituinte dos glaucofanoxistos da Formação Franciscan da Califórnia. Também é encontrado em rochas metamórficas do México, Japão, Taiwan, Indonésia e leste da Austrália. *Riebeckita* ocorre predominantemente em rochas ígneas, tais como os granitos, sienitos, nefelina sienitos e pegmatitos relacionados. É um mineral conspícuo no granito Quincy, Massachusetts. Está presente em alguns xistos de origem associada a metamorfismo regional. A variedade asbestiforme da riebeckita é conhecida como *crocidolita* (ver Fig. 19.53 e Quadro 19.2).

Uso. Crocidolita perfaz aproximadamente 4% da produção mundial total de asbestos. Toda a produção das minas na Província do Cabo, África do Sul, foi interrompida em 1995. Há extensas reservas de crocidolita em Hamersley Range no oeste australiano, mas a crocidolita não tem sido minerada desde 1966. A crocidolita é estreitamente interbandada com sequências pré-cambrianas de formações ferríferas bandadas, tanto na África do Sul como Austrália Ocidental. Estudos médicos mostraram (ver Ross, 1981 e 1982; também Mossman e Gee, 1989; e Mossman et al. 1990) que a crocidolita apresenta um risco maior para a saúde do que o asbesto crisotilo. Para comparação ver a discussão de *crisotilo* e *amosita*.

Em muitos lugares da África do Sul, fibras de crocidolita oxidada ocorrem no quartzo. Isto faz com que seja um material ornamental atrativo com uma chatoyance e é amplamente utilizada em joalherias com o nome de *olho-de-tigre*.*

Nome. Glaucofano vem de duas palavras gregas significando "azulado" e "parecer". Riebeckita é uma homenagem a E. Riebeck.

Espécies semelhantes. *Arfvedsonita*, $Na_3Fe^{+2}_4Fe^{+3}Si_8O_{22}(OH)_2$, é um anfibólio de cor verde escura com ocorrência semelhante à da riebeckita. É geralmente associado com a egirina ou egirina-augita. Na estrutura da arfedsonita, a posição A é quase ou completamente preenchida por Na (ver Tabela 18.2).

Filossilicatos

Os seguintes filossilicatos comuns, aqueles minerais com camadas tetraédricas de extensão infinita, são discutidos em detalhe:

Grupo da serpentina	
Antigorita, Crisotilo, Lizardita	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$
Grupo dos argilominerais	
Caulinita	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
Talco	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$
Pirofilita	$Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$
Grupo das micas	
Moscovita	$KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$
Flogopita	$KMg_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$
Biotita	$K(Mg,Fe)_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$
Lepidolita	$K(Li,Al)_{2\text{-}3}(AlSi_3O_{10})(OH)_2$
Margarita	$CaAl_2(Al_2Si_2O_{10})(OH)_2$
Grupo das cloritas	
Clorita	$(MG,Fe)_3(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot (Mg,Fe)_3(OH)_6$

FIGURA 19.53 Crocidolita, uma variedade asbestiforme do anfibólio riebeckita (do ponto de vista comercial é conhecido como "asbesto azul"), Kuruman, Província do Cabo, África do Sul (comparar com Figs. 19.50 e 19.55).

* N. de R. T.: Também a crocidolita não oxidada é assim aproveitada, recebendo o nome de "olho-de-falcão".

Três minerais intimamente relacionados ao grupo dos filossilicatos são também abordados:

Apofilita	$KCa_4(Si_4O_{10})_2F{\cdot}8H_2O$
Prehnita	$Ca_2Al(AlSi_3O_{10})(OH)_2$
Crisocola	$Cu_4H_4Si_4O_{10}(OH)_8$

Grupo da serpentina

ANTIGORITA, LIZARDITA E CRISOTILO – $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$

IV

Cristalografia. Hexagonal e monoclínico. Cristais exceto como pseudomorfos são desconhecidos. Serpentina ocorre como três polimorfos comuns: antigorita, lizardita e crisotilo. Antigorita e lizardita são geralmente maciças e de granulometria fina; crisotilo é fibroso (ver Fig. 19.54 e Estampa VI, nº 9). Polimorfos ortorrômbicos tanto da antigorita como da crisotila são conhecidos.

Antigorita, tanto *Pm* como *P2/m*; lizardita-1*T*, *P*31*m*; lizardita-$2H_1$, $P6_3cm$; crisotilo, ortorrômbico ou monoclínico, dependendo do politipo. Para a antigorita monoclínica: a=5,30, b=9,20, c=7,46Å, β= 91°24'; Z=2. *ds*:7,30 (10), 3,68 (8), 2,52(2), 2,42(2), 2,19(1). Para a crisotila monoclínica: a= 5,34, b=9,25, c=14,65; β = 93°-16', Z=4.

Propriedades físicas. **D** 3-5. **d** 2,5-2,6. *Brilho* graxo, ceroso nas variedades maciças, sedoso quando fibroso. *Cor* frequentemente variegada, mostrando mosqueamento em tons de verde a amarelo-claro a escuro. Translúcido. *Óptica:* (−); *Crisotilo:* α= 1,532-1,549 (através da fibra), γ=1,545-1,556 (paralelo ao comprimento da fibra). *Antigorita:* quase isótropo, n= 1,55-1,56.

A morfologia característica de todos os minerais de asbestos, na sua forma original, é uma fibra de lados paralelos, com uma relação comprimento-largura (chamada de *relação de aspecto*) em excesso de 100:1 (Champness, Cliff, e Lorimer, 1976). O asbesto crisotilo ocorre em fibras tubulares muito estreitas que são sempre ocas (ver Figs. 18.38 a 18.39). Outros minerais de asbestos são a *crocidolita* (Fig. 19.53), uma variedade asbestiforme do anfibólio riebeckita, e *amosita* (Fig. 19.50), uma variedade asbestiforme do anfibólio grunerita. O termo asbestiforme refere-se aos minerais que são minerados como asbestos e possuem fibrosidade típica de asbestos – isto é, com fibras de pequena espessura, flexibilidade e separabilidade.

Composição e estrutura. Próximo de $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ com Mg 43,0%, SiO_2 44,1% e H_2O 12,9%. Pequenas quantidades de Fe e Ni podem substituir em alguma extensão Mg e Al por algum Si. A estrutura idealizada da lizardita é apresentada na Fig. 18.34 em termos de camadas trioctaédricas *t-o*, em analogia com a estrutura dioctaédrica da caulinita. Devido ao desajuste entre as camadas *t* e *o*, a estrutura da antigorita consiste em camadas finitas e corrugadas paralelas a {001} (ver a Fig. 18.37 e página 492). Na crisotila, este mesmo desajuste é responsável pela curvatura de camadas *t-o* formando tubos cilíndricos (ver Fig. 18.37b e página 492). A maior parte do material da matriz da serpentina, conhecida como *lizardita*, é de granulometria extremamente fina e tem uma morfologia tabular, como pode ser visto sob um elevado aumento ao microscópio eletrônico de varredura (ver Fig. 18.39).

Características diagnósticas. Reconhecida por sua cor verde variegada e seu brilho graxo ou pela sua natureza fibrosa.

Ocorrência. A serpentina é amplamente distribuída; geralmente como alteração de silicatos magnesianos, especialmente olivina, piroxênio e anfibólio. Da forsterita, pode ser formada pela reação:

$$\underset{\text{forsterita}}{2Mg_2SiO_4} + 3H_2O \rightarrow \underset{\text{serpentina}}{Mg_3Si_2O_5(OH)_4} + \underset{\text{brucita}}{Mg(OH)_2}$$

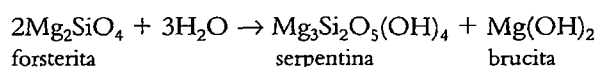



FIGURA 19.54 Veios do asbesto crisotilo em serpentinito, Thetford, Quebec, Canadá.

Está frequentemente associada com magnesita, cromita e magnetita. Encontrada tanto em rochas ígneas como metamórficas, frequentemente em partículas disseminadas, em alguns lugares aparece em tal quantidade que perfaz a massa total da rocha. Serpentina, como um nome de rocha*, é aplicada para aquelas massas de rocha constituídas predominantemente de uma mistura de antigorita e lizardita finamente granulada. A variedade asbestiforme, *crisotilo*, como o principal mineral de asbesto, é extensivamente minerada. Mais de metade da produção mundial vem dos depósitos da Rússia, logo a leste dos montes Urais. Embora os asbestos, por muitos anos tenham sido minerados de grandes depósitos a sudeste de Quebec, fazendo com que o Canadá fosse o líder da produção mundial, atualmente é o segundo em relação a Rússia. Asbesto não é mais minerado nos Estados Unidos. Contudo, em distritos a leste de Quebec, Canadá, o crisotilo continua a ser minerado em grandes minas a céu aberto. As localidades mais produtivas são as Minas Thetford, e a cidade de Asbestos, Província de Quebec.

Uso. Serpentina maciça, que é translúcida e de cor verde-clara a escura, é frequentemente utilizada como pedra ornamental e pode ser valiosa como material de construção. Quando em cores variegadas e misturada com mármore branco, é chamada de mármore *verde antigo*. Uma variedade amarelo-esverdeada, transparente, chamada *bowenita*, é utilizada como substituto do jade.

O uso do crisotilo como asbesto depende da sua natureza fibrosa e flexível, a qual permite que seja transformado em feltro e tecido como roupas e outros produtos, visando aproveitar sua incombustibilidade e sua baixa condutividade térmica. Produtos com asbesto foram utilizados como proteção contra o fogo e como isolante do calor e eletricidade (ver Quadro 19.2).

Aproximadamente 90% da produção passada e 95% da produção atual de asbesto estão relacionadas ao crisotilo (Fig. 19.55). Ele é conhecido como "asbesto branco". Os 5% restantes da produção mundial consistem em crocidolita (a variedade asbestiforme do anfibólio riebeckita), conhecida como "asbesto azul" e amosita (a variedade asbestiforme do anfibólio grunerita), conhecida como "asbesto marrom". Os outros tipos de asbestos são de pouca importância econômica.

Nos últimos anos, muita atenção tem sido dada, em jornais e na televisão, aos problemas de saúde causados pelo asbesto. Em tais relatos, nenhuma distinção é feita entre os vários tipos de asbesto, e, além disso, os danos causados à saúde que tem sido associados aos ambientes de trabalho empoeirados de anos passados (locais de trabalho como minos de asbesto e fábricas que usam esse produto) e são linearmente extrapolados para aqueles não ocupacionais (isto é, salas de escolas e edifícios de escritórios com teto de asbesto e ladrilhos de pisos). Estudos médicos da patogenicidade das diferentes formas de asbesto (Mossman et al., 1990; Mossman e Gee, 1989; Ross, 1981, 1984) mostram que a crocidolita, a variedade asbestiforme do anfibólio riebeckita, possui um maior poder de danificar a saúde (em *cenário ocupacional*) do que o crisotilo. A exposição ocupacional aos asbestos pode causar asbestose, câncer de pulmão, mesotelioma (câncer das membranas pleural e peritonial), e mudanças benignas na pleura (Mossman et al., 1990). Fibras de crocidolita parecem ser mais patogênicas, especialmente com respeito ao mesotelioma. O fumo é um forte contribuinte para a incidência do câncer de pulmão (Ross,1984).

O principal tipo de asbesto utilizado nas construções norte-americanas é o crisotilo. Dados disponíveis não sustentam a ideia de que a exposição de baixo nível (não ocupacional) em edifícios e escolas seja danosa à saúde. (Mossman et al., 1990; ver também Klein, C. 1993. Rocks, minerals and a

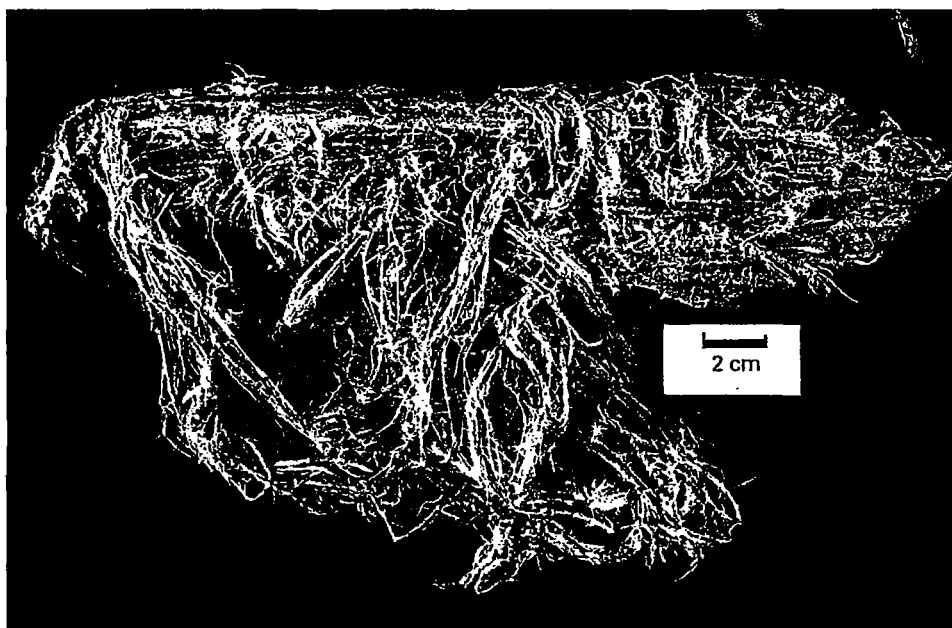



FIGURA 19.55 Crisotilo, variedade asbestiforme de serpentina, Thetford, Quebec, Canadá (comparar com as variedades de asbestos de anfibólio, Figs. 19.50 e 19.53).

* N. de R.T.: Ou seja, serpentinito.

dusty world. *Health effects of mineral dusts. Reviews in Mineralogy* 28, Mineralogical Society of America, Washington, D.C., 7-59. Além disso, um *ambiente* de baixo nível de fibras existe globalmente, no ar e na água, como resultado de processos naturais de intemperismo de rochas com minerais fibrosos. Abelson (1990) afirmou: "Vivemos num planeta no qual há abundância de rochas contendo minerais como serpentina e anfibólios. Processos naturais lançaram fibras em todo o mundo pela história da Terra, nós respiramos aproximadamente 1 milhão de fibras por ano".

Nome. Serpentina refere-se às manchas serpentiformes de cor verde existentes na variedade maciça. Antigorita vem de Antigorio, na Itália, e crisotilo das palavras gregas utilizadas para *dourado* e *fibra*.

Espécies semelhantes. *Grenalita*, $Fe^{+2}_6Si_4O_{10}(OH)_8$, pode ser considerada como um análogo rico em ferro com a composição da serpentina. Apresenta uma estrutura modelada que é muito diferente daquela da antigorita, por exemplo; é razoavelmente comum em formações ferríferas não metamorfizadas do Pré-Cambriano. *Garnierita*, $(Ni,Mg)_3$-$Si_2)_5(OH)_4$, é uma serpentina de cor verde-maçã e rica em Ni formada como produto de alteração de peridotitos ricos em Ni. É minerada como minério de níquel na Nova Caledônia, Rússia e Austrália. Nos Estados Unidos, é encontrada em Riddle, Oregon.

Grupo dos argilominerais

Argilomineral* é um termo utilizado para um pequeno número de minerais que ocorrem com um tamanho de grão < 2 μm na sua dimensão maior (Moore e Reynolds, 1997). A maioria destes silicatos hidratados de alumínio têm estruturas acamadadas. Eles são classificados, como são os outros filossilicatos, como 1:1 (*t-o*) ou 2:1 (*t-o-t*), com alguns cátions entre camadas (ver Fig. 18.34). Mg e Fe substituem o Al, e alcalinos ou alcalino-terrosos podem estar presentes como constituintes essenciais. Diversos politipos ocorrem para cada argilomineral e, em alguns casos, diversos argilominerais podem estar intercrescidos formando *argilominerais de camadas mistas*. Argilominerais tem propriedades únicas, em parte devido ao seu pequeno tamanho de grão e a sua grande relação de área superficial e volume. Geralmente, argilominerais mostram comportamento plástico quando molhados e endurecem quando secos ou queimados. Eles têm superfícies altamente reativas, alta capacidade de troca de cátions e atividade catalítica, tornando-os valiosos minerais industriais. Por outro lado, a facilidade de alguns argilominerais para absorver água e aumentar de volume até 50% leva a problemas com estabilidade de encostas e fundações para casas ou pistas de aeroportos.

Argilominerais não podem ser confundidos com o termo argila. Argila para os geólogos é um termo que indica tamanho de grão de vários minerais na fração < 2 μm. Neste contexto, o termo *argila* não tem implicações composicionais. Aqui, contudo, *argilomineral* tem implicações tanto para a composição como para o tamanho de grão.

CAULINITA – $Al_2Si_2O_5(OH)_4$

Cristalografia. Triclínico; 1. Em placas rômbicas ou hexagonais, muito pequenas e finas (Fig. 19.56). Normalmente em massas argilosas, tanto compactas como friáveis.

*C*1; *a*=5,14, *b*=8,93, *c*=7,37 Å, α= 91°48'; β = 104°30', γ = 90°; *Z*=2. *ds*:7,15 (10), 3,57 (10), 2,55(8), 2,49(9), 2,33(10).

Propriedades físicas. *Clivagem* {001} perfeita. **D** 2. **d** 2,6. *Brilho* geralmente de terra fosca, placas dos cristais são nacaradas. *Cor* branca, ver Estampa VII, nº1. Quase sempre

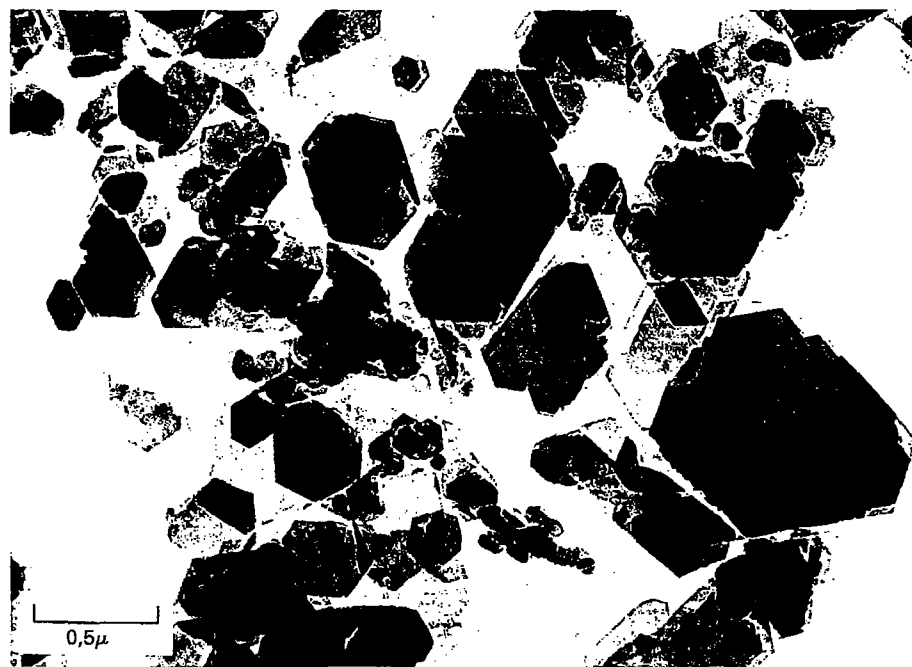



FIGURA 19.56 Micrografia ao microscópio eletrônico de transmissão de caulinita bem cristalizada da Geórgia (cortesia de Dr. Kenneth T. Towe, Smithsonian Institution, Washington, D.C.).

* N. de R.T.: Ou mineral argiloso.

colorido variável devido a impurezas. Geralmente untuoso e plástico. *Óptica*: (−); α= 1,553-1,565, β=1,559-1,569, γ=1,560-1,570; 2V = 24°-50°, *r*> *v*.

Composição e estrutura. A caulinita apresenta uma variação composicional pequena; para $Al_2Si_2O_5(OH)_4$, Al_2O_3 de 39,5, 46,5 para SiO_2, H_2O 14,0%. A estrutura dioctaédrica da caulinita é esquematicamente apresentada nas Figs. 18.31 e 19.34. Consiste em camadas de Si_2O_5 ligadas a camadas de gibbsita. Os argilominerais *dickita* e *nacrita* são quimicamente semelhantes à caulinita, mas apresentam empilhamento diferente daquele da caulinita.

Características diagnósticas. Geralmente reconhecida pela suas características semelhantes às das argilas, mas sem análises de raios X é praticamente impossível diferenciar de outros argilominerais de composição semelhante, os quais são coletivamente denominados de *caulim*.

Ocorrência. Caulinita é um argilomineral comum, o componente primário do caulim. Forma-se como um mineral autigênico de baixas temperaturas e pressões em rochas sedimentares.

É também um mineral secundário formado pelo intemperismo ou alteração hidrotermal de silicatos aluminosos, particularmente feldspato. É encontrado misturado com feldspato em rochas que estão passando por alteração; em alguns lugares pode formar depósitos inteiros onde tais processos de alteração foram completos. Como um produto comum da decomposição das rochas, é encontrado em solos, e transportado pela água e depositado, misturado com quartzo e outros minerais em lagos, e assim por diante, na forma de camadas de argila. A transformação da caulinita para dickita ocorre a aproximadamente 120°C em bacias sedimentares. Excelentes pseudomorfos sobre feldspato potássico ocorrem na Cornualha, Inglaterra.

Uso. Argilas são uma das mais importantes substâncias industriais naturais (ver também Quadro 19.3). Estão disponíveis em todos os países e são comercialmente produzidas em todos os estados norte-americanos. Inúmeros e variados produtos são obtidos a partir delas, os quais incluem tijolos, azulejos, lajotas, dreno para pisos e canos de esgoto. As aplicações comerciais das argilas reconhecem diferentes categorias com propriedades levemente diferentes, cada uma sendo mais adequada para cada propósito específico. Argila de alta qualidade, que é conhecida por *caulim* ou *argila da china*, tem muitas aplicações além da fabricação de porcelana e cerâmica. É um aditivo para papel, mas também é utilizado na indústria da borracha e na manufatura de refratários.

O valor maior da argila para produtos cerâmicos está no fato de que quando molhada pode ser facilmente moldada no formato desejado, e quando aquecida, parte da água combinada é retirada, produzindo uma substância resistente e durável.

Nome. Caulinita deriva do caulim, o qual é uma corruptela da palavra chinesa *kauling*, significando *crista elevada*, o nome de uma colina próximo de Jauchu Fa, onde o material é obtido.

Espécies semelhantes. *Dickita* e *nacrita* são da mesma composição da caulinita, mas diferem um pouco quanto à sua estrutura; são constituintes menos importantes de depósitos de argilas.

Haloisita apresenta duas formas: uma com a composição da caulinita, $Al_2Si_2O_5(OH)_4$, a outra com composição $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O$. O segundo tipo desidrata formando o primeiro com perda das moléculas de água intercamadas.

O grupo da *smectita* compreende vários argilominerais compostos por camadas *t-o-t* tanto do tipo dioctaédrico como trioctaédrico. As características mais notáveis dos membros deste grupo estão na sua capacidade de absorver moléculas de água entre as camadas, assim produzindo uma marcante expansão da estrutura (ver Fig. 18.36 para a estrutura semelhante a vermiculita, ver também Quadro 19.3) enquanto mantém a integridade da cristalografia. Os membros dioctaédricos são *montmorillonita*, *beidelita* e *nontronita*; os membros trioctaédricos são a *hectorita* e a *saponito*.

Montmorillonita é o argilomineral dominante na *bentonita*, cinza vulcânica alterada. Bentonita tem a propriedade incomum de expandir muitas vezes o seu volume original quando colocada em água. Esta propriedade propicia interessantes utilizações industriais. A mais importante é a lama de sondagem na qual a montmorillonita é utilizada para fornecer ao fluido viscosidade muitas vezes superior à da água. É também aplicada para interromper vazamentos em solos, rochas, e represas.

A **illita** é uma mica deficiente em álcalis próximo da composição da moscovita. A illita difere das micas por ter menor substituição de Al por Si, em conter mais água e por ter K parcialmente substituido por Ca e Mg. Illita é o constituinte primário de muitos folhelhos.

TALCO - $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$

Cristalografia. Triclínico; 1. Raros cristais. Geralmente tabular com contornos rômbicos ou hexagonais. Foliado e em grupos foliados e radiados. Quando compacto e maciço, conhecido como **esteatita** ou **pedra-sabão**.

C1; *a*=5,29, *b*=9,17, *c*=9,46 Å, α= 90°28′; β = 98°41′, γ = 90°5′; *Z*=4. *ds*:9,34 (10), 4,66 (9), 3,12(10), 2,48(7), 1,870(4).

Propriedades físicas. *Clivagem* {001} perfeita. Folhas finas são um pouco flexíveis, mas não elásticas. **D** 1 (faz marca em tecidos). Séctil. **d** 2,7- 2,8. *Brilho* nacarado a graxo. *Cor* branca, verde-maçã (ver Estampa VII, n°2), cinza, ou prata-esbranquiçado; na pedra-sabão geralmente cinza-escuro ou verde. Translúcido. Tato untuoso. *Óptica*: (−); α= 1,539, β=1,589, γ=1,589; 2V = 6°- 30°, *Z*=*b*, *X*⊥ {001}; *r* > *v*.

Composição e estrutura. Há pequena variação na composição química da maioria dos talcos; talco puro contém MgO 31,7%, SiO_2 63,5%, H_2O 4,8%. Pequenas quantidades de Al ou Ti podem substituir o Si, e Fe pode substituir algum Mg, o que ocasiona a mudança da cor de branco para verde. *Minnesotaita*, $Fe_3Si_4O_{10}(OH)_2$, é comum em depósitos de ferro do Pré-Cambriano e de baixo grau de metamorfimo. Ela tem uma estrutura modulada que é diferente daquela do talco; é provável que exista uma solução sólida quase completa entre o talco e a minnesotaíta. A estrutura trioctaédrica do talco é semelhante à da pirofilita dioctaédrica e consiste em camadas essencialmente neutras *t-o-t* unidas por fracas ligações residuais (ver Fig. 18.34).

QUADRO 19.3 Argilomineirais e algumas de suas aplicações

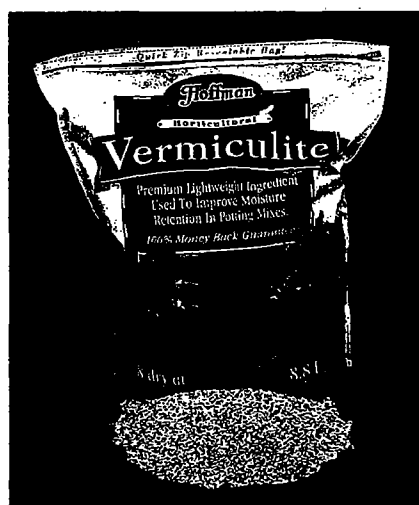
Argilas comerciais, ou argilas utilizadas como matéria-prima na indústria estão entre os recursos não metálicos mais importantes. As várias utilidades da **caulinita** são descritas como item "Uso" na descrição sistemática da caulinita.

Os outros argilominerais que têm predominantemente aplicação comercial são a **montmorillonita** e a **vermiculita**. Montmorillonita é o principal componente da bentonita que é uma rocha de cores claras, plástica, macia e também contém um pouco de sílica coloidal. É o resultado de devitrificação e acompanha a alteração química de materiais ígneos vítreos, geralmente tufo ou cinza vulcânica. A montmorillonita tem a seguinte fórmula ideal: $(Na,Ca)_{0.3}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}.nH_2O$.

Esta argila tem a habilidade de inchar como resultado da incorporação de moléculas de água entre as camadas *t-o-t*, em associação com os cátions intercamadas como Na^+ e Ca^{+2}. Quando a montmorillonita é aquecida no ar, a água intercamadas é expulsa, causando assim o colapso da estrutura ao redor dos cátios intercamada remanescentes. Este processo acontece espontaneamente na natureza durante metamorfismo de soterramento, permitindo a expulsão da água e o colapso das camadas, transformando assim a estrutura da montmorillonita em uma estrutura semelhante à da illita. A estrutura da montmorillonita é sempre um tanto desequilibrada, resultando em um padrão geral de carga negativa que é balanceada pelos cátions trocáveis que são absorvidos ao redor das arestas da finas partículas de argila (ver diagrama). Esta absorção de cátions, e a capacidade de troca catiônica associada, é uma importante propriedade inerente a muitas argilas e é comercialmente utilizada na fertilização e na correção de solos.

Ilustração esquemática de cátions em solução, ou em um solo rico em água, próximo a uma partícula de argila carregada negativamente.

As propriedades citadas são a base para a utilização da bentonita em muitas aplicações comerciais: como lama de sondagem e catalisadores na indústria do petróleo, como argila cimentante em fundentes, como agente cimentador em péletes de minério de ferro rico em hematita, e como absorventes. Argilas bentoníticas são também utilizadas como revestimento protetor de recipientes para guardar resíduos com alto nível radioativo (ANR) que são soterrados no subsolo. Estas argilas são selecionadas para isolarem o espaço ao redor de embalagens ANR pois elas (1) apresentam baixa condutividade hidraúlica, quando comparadas com a rocha hospedeira na qual o recipiente foi colocado; (2) têm boas propriedades para inchar e selar juntas e fraturas de rocha causadas pela construção; (3) absorvem os movimentos de rocha devido a sua plasticidade; (4) mostram boa retenção dos radionuclídeos; e (5) são estáveis por um período de pelo menos 10^6 anos.

Vermiculita com a fórmula ideal de $Mg(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4\text{-}5H_2O(Mg)_{0.35}$ (ver discussão na página 491 e Fig. 18.36 para ilustração da estrutura) é semelhante nas suas propriedades à montmorillonita. A estrutura da vermiculita pode expandir, como resultado da absorção de H_2O na posição intercamadas, mas em um grau menor do que o observado na montmorillonita. A maior parte da vermiculita comercial é utilizada na agricultura para acondicionamento do solo como um meio para o crescimento das plantas, carga de fertilizantes químicos, pesticidas e herbicidas. Quando rapidamente aquecida, a vermiculita produz um produto expandido de baixo peso que é amplamente utilizado para isolamento térmico e em terra vegetal. Misturada com argamassa e cimento, a vermiculita é utilizada para fazer versões mais leves destes materiais. A vermiculita também é utilizada como um absorvente para alguns líquidos ambientalmente perigosos.

Graver, R. 1994. Bentonita como um material de proteção em um depósito de resíduos de alto nível. *Materials Research Society Bulletin*: 43-46.

Características diagnósticas. Caracterizado pelo seu hábito micáceo, clivagem, baixa dureza e tato untuoso.

Ocorrência. O talco é um mineral secundário formado pela alteração de silicatos magnesianos, tais como a olivina, piroxênios (ver Figs. 18.43 e 18.44) e anfibólios, e pode ser encontrado como pseudomorfos sobre estes minerais. Caracteristicamente em rochas metamórficas de baixo grau, onde, na sua forma maciça, *pedra-sabão*, pode constituir quase toda a massa de rocha. Pode ocorrer como um constituinte proeminente em rochas xistosas, como o talcoxisto. A Fig. 19.57 mostra um diagrama de estabilidade *P-T* para o talco e minerais relacionados ao sistema $MgO-SiO_2-H_2O$.

Nos Estados Unidos, muitas minas de talco ou pedra-sabão estão localizadas ao longo da linha dos Montes Apalaches de Vermont até a Geórgia. Os maiores produtores são os estados de Montana, Carolina do Norte, Texas e Vermont.

Uso. A maior parte do talco e da pedra-sabão é utilizada na forma pulverizada como um ingrediente em pinturas, cerâmicas, borrachas, inseticidas, revestimentos, papel, cosméticos, e revestimentos fundidos. O uso mais conhecido é o talco em pó. Talco também é utilizado como um material ornamental para esculpir pequenos objetos.

Nome. O nome *talco* é de origem antiga e duvidosa, provavelmente derivado da palavra árabe, *talk*.

Espécies semelhantes. *Minnesotaíta*, $Fe_3Si_4O_{10}(OH)_2$, o equivalente do talco rico em Fe. Ocorre em formações ferríferas pré-cambrianas.

Pirofilita – $Al_2Si_4(OH)_2$

Cristalografia. Triclínico; $\bar{1}$. Não forma cristais bem definidos. Foliado, em alguns casos em agregados lamelares e radiados. Também granular a compacto. Aparência idêntica à do talco.

$C\bar{1}$; a=5,16, b=8,97, c=9,35Å, α= 91°11′; β = 100°28′, γ = 89°38′; Z=4. *ds*:9,21 (6), 4,58 (5), 4,40(2), 3,08(10), 2,44(2).

Propriedades físicas. *Clivagem* {001} perfeita. Folhas um pouco flexíveis, mas não elásticas. **D** 1-2 (faz marca em tecidos). **d** 2,8. *Brilho* nacarado a graxo. *Cor* branca, verde-maçã, cinza, marrom. Translúcido, transmitindo luz nas arestas mais finas. *Óptica*: (−); α= 1,552, β=1,588, γ=1,600; 2V =57°, Z=b, $X\perp$ {001}; $r > v$.

Composição e estrutura. A pirofilita mostra um pequeno desvio em relação à sua fórmula ideal; Al_2O_3 28,3%, SiO_2 66,7%, H_2O 5,0%. A estrutura dioctaédrica da pirofilita consiste essencialmente em camadas neutras *t-o-t* (Figs. 18.32 e 18.34) unidas pelas fracas ligações van der Waals.

Características diagnósticas. Caracterizada principalmente por seu hábito micáceo, clivagem e tato untuoso. Técnicas de difração de raios X são necessárias para uma identificação segura.

Ocorrência. A pirofilita é um mineral comparativamente raro. Encontrado em rochas metamórficas aluminosas de baixa qualidade; frequentemente com cianita. Ocorre em quantidade considerável nos condados de Guilford e Orange, Carolina do Norte.

Uso. Minerada na Carolina do Norte e utilizada com as mesmas finalidades do talco, mas não alcança um preço tão elevado quanto os melhores graus de talco. Uma considerável parte do chamado *agalmatolito*, no qual os chineses costumam esculpir pequenas imagens, é desta espécie.

Nome. Das palavras gregas significando *fogo* e *folha*, porque o mineral esfolia quando aquecido.

Grupo das micas

As micas, compostas de camadas *t-o-t* com cátions intercamadas e pouca ou nenhuma água trocável, cristalizam no sistema monoclínico, mas com seu ângulo cristalográfico β próximo de 90°, sua simetria monoclínica não é facilmente visualizada. Os cristais são geralmente tabulares com planos

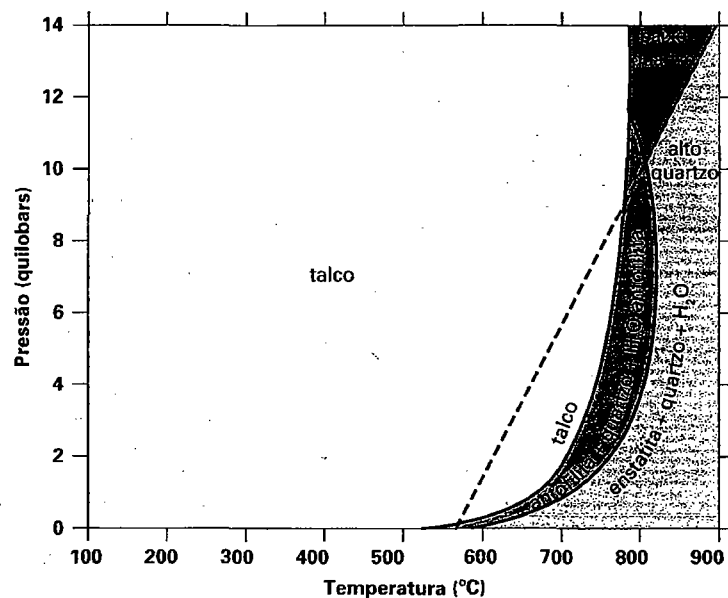



FIGURA 19.57 Diagrama pressão-temperatura para o campo de estabilidade do talco no sistema $MgO-SiO_2-H_2O$. Talco é estável em uma ampla faixa de temperatura, de 100°C até 500°C e 700°C, dependendo da pressão. Em altas temperaturas, o talco reage para formar antofilita, e em temperaturas ainda mais elevadas, antofilita reage para formar enstatita. Compare com a Fig. 18.43. A transição para o quartzo polimórfico de alta e baixa temperaturas também é mostrada. (Adaptado de Evans, B. W. and S. Guggeheim, 1988. Talc, pyrophillite and related minerals. *Hydrous phyllosilicates, Reviews in Mineralogy*, 19, Mineralogical Society of America, Washington, D.C., 225-94.)

basais proeminentes e têm um formato romboidal ou hexagonal com ângulos de aproximadamente 60° e 120°. Consequentemente, cristais aparentam ser tanto ortorrômbicos como hexagonais. Eles são caracterizados por uma clivagem {001} perfeita. Um golpe com um instrumento um pouco pontudo numa superfície de clivagem desenvolve uma *figura de percussão* com seis raios (Fig. 19.58), onde duas linhas são aproximadamente paralelas às arestas do prisma e a terceira, que é a mais perfeitamente desenvolvida, paralela ao plano de espelho {010}. Há uma substituição iônica limitada entre os vários membros do grupo e os dois membros podem cristalizar junto em paralelo com a clivagem estendendo-se através de ambos.

MOSCOVITA - $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$ IV

Cristalografia. Monoclínico; 2/*m*. Cristais bem definidos são raros; geralmente tabulares com {001} proeminente, ver Estampa VII, nº3. A presença de faces prismáticas {110} em ângulos de aproximadamente 60° faz com que algumas placas tenham um formato semelhante a um romboedro, simulando então uma simetria ortorrômbica (Fig. 19.59). Se {010} também está presente, os cristais têm um aspecto hexagonal (Fig. 19.60). As faces prismáticas são ásperas devido a estriações horizontais e frequentemente afiladas. Maclas interpenetradas com {310} como eixo de macla (ver Fig. 19.61). Foliação em Estampas grandes a pequenas; em escamos que são, em alguns casos, agregados em formas globulares ou plumosas. Também criptocristalina e maciça compacta.

Há diversos politipos tais como $2M_1$, $1M$ e $3T$. O $2M_1$ é o mais comum com grupo espacial *C*2/*c*; a=5,19, b=9,04, c=20,08Å; β = 95°30′; Z=4. *ds*:9,95 (10), 3,37 (10), 2,66 (8), 2,45(8), 2,18(8).

Propriedades físicas. *Clivagem* {001} perfeita, permitindo que o mineral seja dividido em Estampas muito finas; folhas flexíveis e elásticas. **D** 2-2½. **d** 2,76-2,88. *Brilho* vítero a sedoso ou nacarado. *Cor* incolor e transparente em Estampas finas. Em blocos mais espessos é translúcido, com tons claros de amarelo, castanho, verde e vermelho. Alguns cristais permitem que mais luz passe paralela à clivagem do que ortogonal a ela. *Óptica*: (−); α= 1,560-1,572, β=1,593-1,611, γ=1,599-1,615; 2V =30°-47°, Z=Y, $X \wedge c$= 0°-5°; $r > v$.

Composição e estrutura. Essencialmente $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$. Pouca solução sólida ocorre entre o grupo micáceo dioctaédrico ou entre membros dos grupos dioctaédricos e

FIGURA 19.58 Figura de percussão na mica.

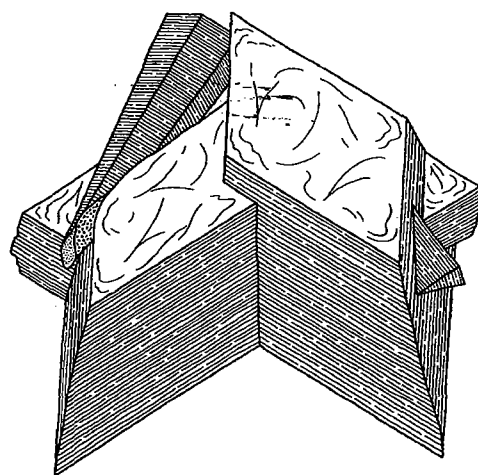



FIGURA 19.59 Moscovita. Cristais romboidais (Museu de Mineralogia de Harvard).

trioctaédricos. Substituições menores podem ser Na, Rb, Cs em lugar do K; Mg, Fe^{+2}, Fe^{+3}, Li, Mn, Ti, Cr substituindo Al; F em lugar de OH. *Paragonita*, $NaAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$, que é isoestrutural com a moscovita, é praticamente indiferenciada desta sem uso de raios X. Em temperaturas baixas a moderadas, uma grande lacuna de imiscibilidade existe entre a moscovita e a paragonita (Fig. 19.62). A estrutura da moscovita é ilustrada na Fig. 18.33 e 18.34. Consiste em camadas *t* de composição $(Si_2Al)_2O_5$ unidas a camadas octaédricas semelhantes a gibbsita formando camadas *t-o-t*. Estas camadas têm uma rede de carga negativa que é balanceada pelos íons K ou Na (na paragonita) posicionados entre elas (ver discussão na página 486). Embora a estrutura da moscovita possa mostrar diversas formas de politipos devido à variação na forma de amarração das camadas sucessivas de SiO_2 (ver página 493 e Figs. 18.41 e 18.42b), o politipo mais comumente observado é o $2M_1$, com grupo espacial *C*2/*c*.

Características diagnósticas. Caracterizada pela sua clivagem altamente perfeita e cor clara.

Ocorrência. A moscovita é um mineral formador de rocha comum e abundante. Característico de granitos e pegmatitos graníticos. Em pegmatitos, a moscovita associa-se com quartzo e feldspato, em grandes cristais, denominados de *livros*, os quais em algumas ocorrências podem ter até alguns metros de um lado a outro. É comum em rochas metamórficas formando o componente primário dos xistos micáceos. Na zona de metamorfismo da clorita, a moscovita é um constituinte característico dos xistos a albita-clorita-moscovita. (ver Figs. 19.63 para o diagrama de estabilidade *P-T*). Coexistência entre moscovita e outras micas é observada na Fig. 19.64. Em algumas rochas xistosas ocorre como agregados fibrosos de escamas minúsculas com um brilho sedoso e é conhecida como *sericita*. O desenvolvimento da sericita a partir do feldspato e de outros minerais, tais como a granada, cianita e andaluzita, é uma feição comum de metamorfismo retrógrado. A sericita também se forma como uma alteração das paredes de veios de minério de origem hidrotermal.

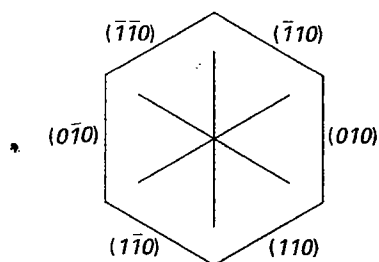
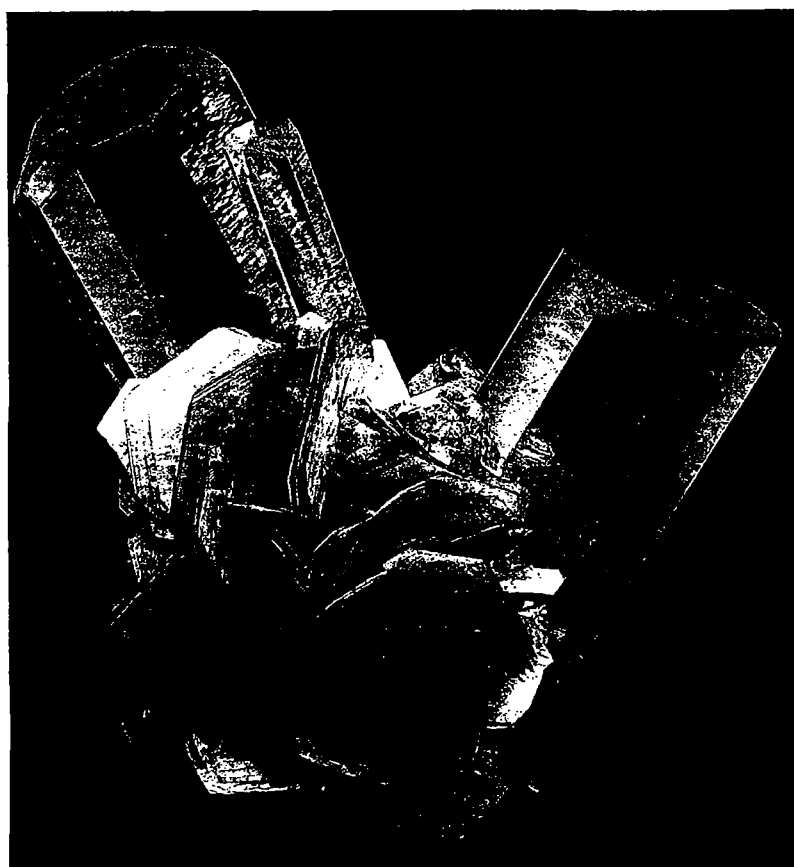



FIGURA 19.60 Moscovita mostrando forma hexagonal com berilo, de Nagar, Paquistão. Espécime de 8,2 cm de altura. (Fotografia cortesia de Jeff Scovil, coleção Jeff Scovil.)

Depósitos extensos e importantes de moscovita ocorrem na Rússia e Índia. Os Estados Unidos produzem somente uma pequena quantidade de lamelas de mica, mas são o maior produtor de migalhas (flocos) que vêm da Carolina do Sul e do Norte, Geórgia, Novo México e Dakota do Sul. Cristais medindo de 2 a 3 metros de largura foram extraídos em Mattawan Township, Ontário, Canadá. Bons espécimes são obtidos a partir de pegmatitos em todo o mundo.

FIGURA 19.61 Macla da moscovita, eixo de macla [310], produzindo uma macla de penetração, com (001) dos cristais individuais coplanas. Methuen Township, Ontário, Canadá (Museu de Mineralogia de Harvard).

Uso. Devido a sua elevada propriedade dielétrica e resistência ao calor, placas de moscovita são utilizadas como material isolante na produção de aparelhagem elétrica. O *isinglass* utilizado em fornos e portas de fogões é uma placa de mica. Inúmeras pequenas partes utilizadas para isolamento elétrico são construídas de finas lamelas de mica cimentadas juntas. Elas podem ser pressionadas em qualquer forma antes que o cimento endureça. A Índia é o maior fornecedor mundial de mica para estes fins. Mica moída é utilizada de muitas formas: na produção de papéis de parede para fornecer brilho; como um lubrificante quando misturado ao óleo; como um filtro; como "cristais"em pasta de dentes, e como um material a prova de fogo.

Nome. *Moscovita* era o nome popular do mineral. *Muscovy – vidro*, devido ao seu uso como substituto para o vidro na Rússia antiga (Moscóvia). *Mica* provavelmente derivou da palavra latina *micare*, significando *brilhar.*

Flogopita – $KMg_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$ IV

Cristalografia. Monoclínico; $2/m$. Geralmente em placas de seis lados ou em cristais prismáticos afunilados. Cristais frequentemente grandes e largos. Encontrada também em massas foliadas.

*C*2/*m*; *a*=5,33, *b*=9,23, *c*=10,26Å; β = 100°12′; *Z*=2. *ds*:10,13 (10), 3,53 (4), 3,36 (10), 3,28(4), 2,62(10).

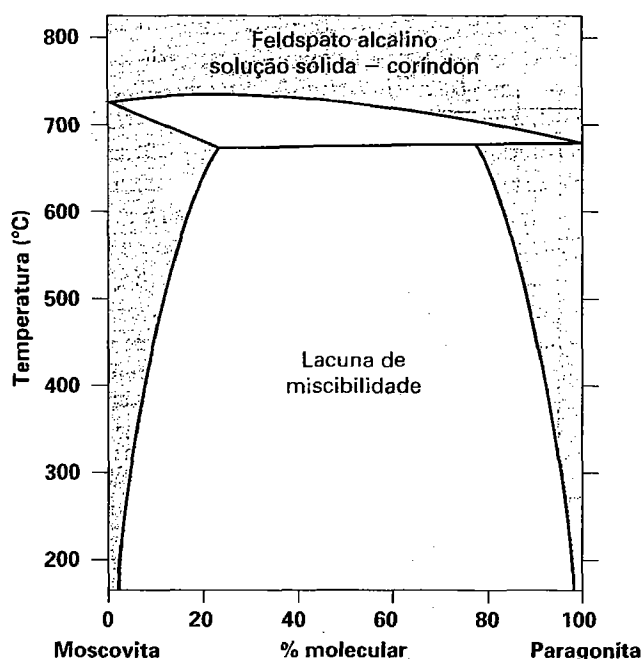
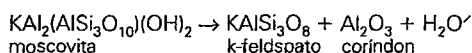



FIGURA 19.62 Diagrama temperatura-composição para o sistema $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$–$NaAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$. Abaixo de 700°C observa-se uma grande lacuna de miscibilidade, e acima de 700°C, verificam-se as relações de reação de (1) moscovita para o K-feldspato e (2) paragonita para albita. Nessa temperatura há uma completa solução sólida entre o K-feldspato e o Na-feldspato (ver Fig. 18.50). Coríndon é um produto nesta reação:

$KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2 \rightarrow KAlSi_3O_8 + Al_2O_3 + H_2O'$
moscovita → k-feldspato coríndon

(De Eugster, H.P. and H.S. Yoder, 1955. The join muscovite-paragonite. Carnegie Institute, Washington, *Annual Report of the Director of the Geophysical Laboratory*, 1954-55, 124.)

Propriedades físicas. *Clivagem* {001}. Folhas flexíveis e elásticas. **D** $2\frac{1}{2}$-3. **d** 2,86. *Brilho* vítreo a naracado. *Cor* marom-amarelada, verde, branco, frequentemente com reflexos acobreados na superfície de clivagem; ver Estampa VII, nº 4. Transparente nas folhas finas. Quando observadas em luz transmitida, algumas flogopitas apresentam asterismo decorrente de finas inclusões orientadas de rutilo. *Óptica:* (−); α= 1,53-1,59, β=1,56-1,64, 2V =0°-5°, $Y= b, X \wedge c=$ 0°-5°; $r < v$.

Composição e estrutura. Pequena quantidade de Na e quantidades menores ainda de Rb, Cs e Ba podem substituir o K. Fe^{+2} substitui o Mg, formando uma série em direção à biotita. F pode substituir em parte o OH. A estrutura trioctaédrica da flogopita é ilustrada esquematicamente na Fig. 18.34. Consiste em camadas *t-o-t* unidas por íons intercamadas de K; é muito semelhante a estrutura da moscovita exceto pela diferença na camada octaédrica. Ocorre muito comumente como o politipo *1M* (grupo espacial *C2/m*), mas os politipos $2M_1$ e $3T$ ocorrem ocasionalmente (ver Figs. 18.41 e 18.42b).

Características diagnósticas. Caracterizada pela sua clivagem micácea e cor marrom. Contudo, é impossível de traçar uma distinção nítida entre a flogopita e a biotita.

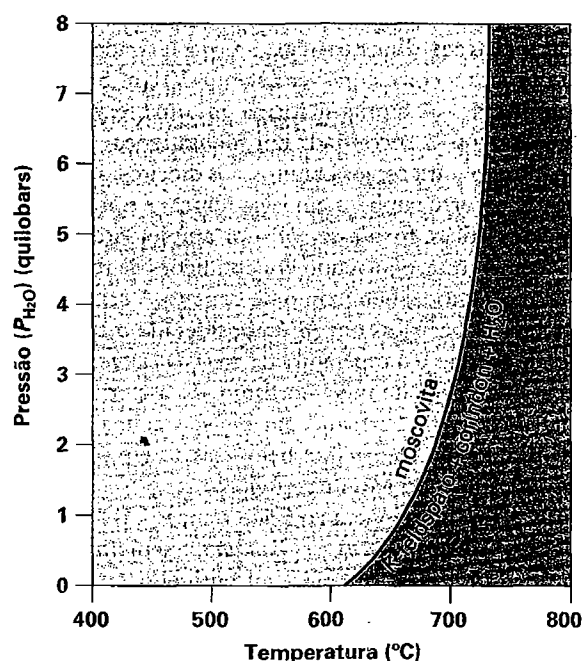
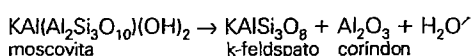



FIGURA 19.63 Diagrama de estabilidade pressão-temperatura para a moscovita, de acordo com a reação:

$KAl(Al_2Si_3O_{10})(OH)_2 \rightarrow KAlSi_3O_8 + Al_2O_3 + H_2O'$
moscovita → k-feldspato coríndon

(De Hewitt, D.A. and D.R. Jones, 1984. Experimental phase relations of the micas. *Micas, Reviews in Mineralogy* 13: Mineralogical Society of America, Washington, D.C., 201-206.)

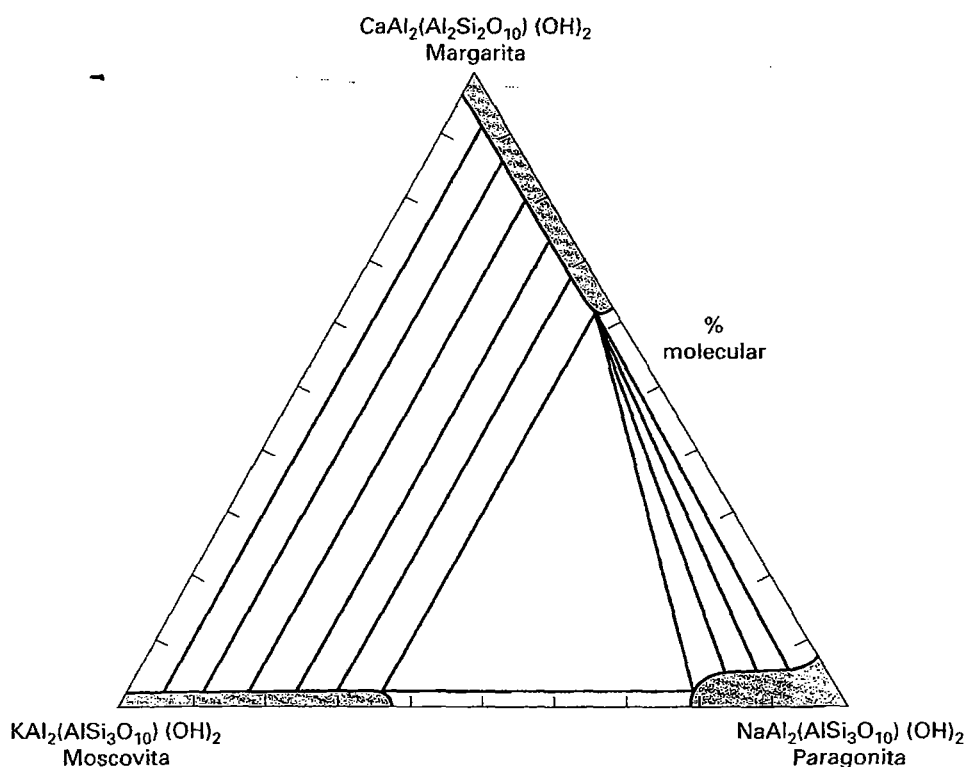



FIGURA 19.64 A extensão da solução sólida por diversas micas em rochas que foram metamorfizadas a uma temperatura de aproximadamente 450°C (zona de metamorfismo da granada). Ligações esquemáticas são desenhadas entre os vários campos de solução sólida, para indicar os possíveis pares de micas, bem como o triângulo das três micas (moscovita-paragonita-margarita). (De Guidotti, C.V. 1984. *Micas, Reviews in Mineralogy* 13:357-468. Mineralogical Society of America, Washington, D.C.)

Ocorrência. Flogopita é encontrada em calcários metamorfizados e ricos em Mg, dolomitos e rochas ultrabásicas. É um mineral comum em kimberlitos. Nos Estados Unidos, encontrada principalmente nos condados de Jefferson e St. Lawrence, Nova York. Encontrado abundantemente no Canadá, em Ontário e nos Burgess Norte e Sul, e em várias outras localidades em Ontário e Quebec. Excepcionalmente, grandes cristais são encontrados próximo de Sahakara, Madagascar.

Uso. As mesma da moscovita; principalmente como isolante elétrico.

Nome. Nome provém da palavra grega *plogos*, significando *fogo*, em alusão a sua cor.

BIOTITA – $K(Mg,Fe)_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$

Cristalografia. Monoclínico; $2/m$. Raramente em cristais prismáticos curtos ou tabulares com {001} proeminente e contorno pseudo-hexagonal. Normalmente em massas irregulares e foliadas; frequentemente em escamas, ou disseminados ou em agregados.

C2/m; a=5,31, b=9,23, c=10,18Å; β = 99°18′; Z=2. *ds*:10,1 (10), 3,37 (10), 2,66 (8), 3,37(10), 2,66(8), 2,54(8), 2,18(8).

Propriedades físicas. *Clivagem* {001} perfeita. Folhas flexíveis e elásticas. **D** $2\frac{1}{2}$-3. **d** 2,8-3,2. *Brilho* intenso. *Cor* geralmente marrom a preto. Mais raramente amarelo-claro. Estampas finas geralmente têm uma cor esfumaçada (diferente da moscovita que é quase incolor). *Óptica:* (−); α= 1,57-1,63, β=1,61-1,70, γ=1,61-1,70; 2V =0°-25°, Y=b, $Z \wedge a$= 0°-9; $r < v$. Pleocroísmo em tons de marrom ou verde dependendo do conteúdo de Ti ou Fe, X amarelo, verde acastanhado, castanho; Y e Z vermelho acastanhado, verde, verde-escuro, marrom-escuro.

Composição e estrutura. A composição é semelhante à da flogopita, mas com uma considerável substituição de Fe^{+2} por Mg. Há também substituição do Fe^{+3} e Ti e Al por Mg e de Al por Si. Além disso, Na, Ca, Ba, Rb e Cs podem substituir K. Uma completa solução sólida existe entre flogopita e biotita. A estrutura trioctaédrica da biotita é a mesma daquela da flogopita (ver Fig. 18.34). O politipo $1M$ com grupo espacial $C2/m$ é muito mais comum, mas $2M_1$ e $3T$ também ocorrem (ver Figs. 18.41 e 18.42b).

Características diagnósticas. Caracterizada pela sua clivagem micácea e cor escura; ver Estampa VII, nº 5.

Ocorrência. A biotita se forma em uma série de ambientes geológicos. É encontrada em rochas ígneas variando dos pegmatitos graníticos, aos granitos, aos dioritos, aos gabros e peridotitos. Ocorre também em lavas félsicas e pórfiros. Nas rochas metamórficas, forma-se sob um amplo intervalo de pressão e temperatura, ocorrendo em condições de rochas sob metamorfismo regional bem como de contato. A cristalização da biotita em rochas ricas em Al é considerada o início das condições de pressão e temperatura da *zona da biotita*. Associações típicas neste grau de metamorfismo são a clorita-biotita e a biotita-moscovita. Permanecem estáveis acima da T de quebra da moscovita. Ocorre em belos cristais em blocos inclusos nas vulcânicas do Monte Vesúvio.

Nome. Em homengem ao físico francês J. B. Biot.

Espécies semelhantes. *Glauconita*, semelhante em composição à biotita, é um mineral autígeno encontrado como péletes de cor verde em sedimentos marinhos. *Vermiculita* é um mineral laminado formado preferencialmente como

alteração da biotita. A estrutura é essencialmente a do talco com moléculas de água intercamadas (ver Fig. 18.36 e Quadro 19.3). O nome vem da palavra latina significando *produzir vermes*, pois quando aquecido, o mineral se expande em forma de vermes. Na sua condição expandida, é utilizado como isolante térmico e acústico. Vermiculita foi minerada em Libby, Montana, e Macon, Carolina do Norte.

Estilpnomelano, com composição aproximada $K(Fe^{+2}, Mg, Fe^{+3})_8(Si,Al)_{12}(O,OH)_{27}$, pode ser um importante constituinte de baixo grau, em xistos metamorfizados regionalmente, rochas da fácies glaucofano, e essencialmente formações ferríferas bandadas não metamorfizadas do Pré-Cambriano. É impossível separar em amostra de mão o estilpnomelano da biotita. Estilpnomelano tem uma estutura em camadas moduladas que é muito diferente daquela da biotita. Microscopia óptica ou técnicas químicas são necessárias para distinguir estilpnomelano da biotita.

LEPIDOLITA – $K(Li,Al)_{2\text{-}3}(AlSi_3O_{10})(OH,F)_2$

Cristalografia. Monoclínico e hexagonal, dependendo do politipo. Cristais geralmente em pequenas placas ou prismas com contornos hexagonais. Geralmente em agregados escamosos com granulometria fina a grossa.

Para o politipo $1M$, $C2/m$; a=5,21, b=8,97, c=20,16Å; β = 100°48′; Z=4. *ds*:10,0(6), 5,00 (5), 4,50 (5), 2,58(10), 1,989(8).

Propriedades físicas. *Clivagem* {001} perfeita. **D** $2\frac{1}{2}$ -4. **d** 2,8-2,9. *Brilho* nacarado. *Cor* rosa e lilás a branco acinzentado; ver Estampa VII, nº6. Translúcido. *Óptica:* (−); α= 1,53-1,55, β=1,55-1,59, γ=1,55-1,59; 2V =0°-60°, Y=b, $Z \wedge a$= 0°-7°; $r > v$.

Composição e estrutura. A composição da lepidolita varia dependendo das quantidades relativas de Al e de Li na coordenação octaédrica. Análises mostram uma variação de Li_2O de 3,3 a 7% em peso. Além disso, Na, Rb e Cs podem substituir K. É possível que haja uma série química contínua da moscovita dioctaédrica a lepidolita trioctaédrica, na qual todas as posições octaédricas estejam ocupadas. Lepidolita pode ocorrer como um dos três politipos ($1M$, $2M_2$ e $3T$)(ver Figs. 18.41 e 18.42b).

Características diagnósticas. Caracterizada por sua clivagem micácea e geralmente uma cor lilás a rosa. A moscovita pode ser rosa e a lepidolita branca, e a técnica da difração do raios X em pó pode ser necessária para separá-las.

Ocorrência. A lepidolita é um mineral comparativamente raro, encontrado em pegmatitos, geralmente associada com outros minerais portadores de lítio, tais como as turmalinas rosa e verde, ambligonita e espudomênio (ver Quadro 19.5). Geralmente intercrescida em posição paralela com a moscovita. Localidades notáveis pela sua ocorrência são Rosná, República Tcheca; Bikita, Zimbábue: e Madagascar. Nos Estados Unidos, é encontrada em inúmeras localidades no Maine; perto de Middletown, Connecticut; Pala, Califórnia; Dixon, Novo México; e Black Hills, Dakota do Sul.

Uso. Uma fonte de lítio. Utilizada para fabricação de vidro resistente ao calor.

Nome. Derivado da palavra grega *lepidos*, que significa *escama*.

Margarita – $CaAl_2(Al_2Si_2O_{10})(OH)_2$

Cristalografia. Monoclínico; m. Raramente em cristais distintos. Geralmente em agregados foliados com hábito micáceo.

Cc; a=5,13, b=8,92, c=19,50Å; β = 100°48′; Z=4. *ds*:4,40(8), 3,39 (8), 3,20 (9), 2,51(10), 2,42(8).

Propriedades físicas. *Clivagem* {001} perfeita. **D** $3\frac{1}{2}$ -5 (dureza superior àquela das micas verdadeiras). **d** 3,0-3,1. *Brilho* vítreo a nacarado. *Cor* rosa, branco e cinza. Translúcido. Folhas um pouco quebradiças; devido a sua fragilidade, a margarita é conhecida como *mica frágil*. *Óptica:* (−); α= 1,632-1,638, β=1,643-1,648, γ=1,645-1,650; 2V =40°-67°, Z=b, $Y \wedge a$= 7°.

Composição e estrutura. A maior parte das análises está próxima da composição do membro superior acima com CaO 14,0%, Al_2O_3 51,3%, SiO_2 30,2% e H_2O 4,5%. Uma pequena quantidade de Na pode substituir Ca. A estrutura dioctaédrica da margarita é muito semelhante à apresentada pela moscovita. Contudo, na margarida, a camada tetraérica tem composição $(Si_2Al_2)O_{10}$ em vez de $(Si_3Al)O_{10}$ como na moscovita. Devido a sua alta carga elétrica na camada $(Si_2Al_2)O_{10}$, a estrutura pode ser balanceada pela incorporação dos íons divalentes Ca^{+2} em vez do monovalente K^+. A força da ligação entre as camadas por este motivo é maior: isto então é expresso pela natureza quebradiça da margarita.

Características diagnósticas. Caracterizada pelas sua clivagem micácea, fragilidade e associação com o coríndon.

Ocorrência. A margarita geralmente ocorre com coríndon e diásporo e aparentemente como produto de alteração. É encontrada desta forma nos depósitos de esmeril da Ásia Menor e nas ilhas de Naxos e Nicaria, Grécia. Nos Estados Unidos, associa-se com esmeril em Chester, Massachusetts; Condado de Chester, Pensilvânia; e com depósitos de coríndon na Carolina do Norte.

Nome. Do grego *margarites*, significando *pérola*.

Espécies semelhantes. Outra *mica frágil* é a *clintonita*, $CaMg_2AlAl_3SiO_{10}(OH)_2$, que pode ser considerada como o análogo cálcico da flogopita.

Grupo das cloritas*

Vários minerais são incluidos no grupo das cloritas, todos com propriedades químicas, cristalográficas e físicas semelhantes. Torna-se extremamente difícil separar os membros desse grupo sem análises químicas quantitativas ou um estudo detalhado das suas propriedades ópticas e de raios X. A seguir está uma descrição composta dos principais membros do grupo.

CLORITA – $(Mg, Fe)_3(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot (Mg,Fe)_3(OH)_6$

Cristalografia. Triclínico ou monoclínico dependendo do politipo. Em cristais tabulares pseudo-hexagonais, com {001} proeminente. Semelhante em hábito aos cristais do grupo das

* N. de R.T.: "Clorita" não é o nome de uma espécie mineral, apenas do grupo, que compreende 11 espécies.

micas, mas cristais isolados são raros. Geralmente maciço foliado ou em agregados de pequenos flocos; também em partículas finas disseminadas.

Parâmetros da cela variam com a composição. $C1$, $C\bar{1}$, Cm e $C2/m$, dependendo do politipo. Para o clinocloro: $C2/m$; a=5,2-5,3, b=9,2-9,3, c=28,6Å; β = 96°50'; Z=4. *ds*:3,54(10), 2,53 (6), 2,00 (6), 1,562(4), 1,534(7).

Propriedades físicas. *Clivagem* {001} perfeita. Folhas flexíveis, mas não elásticas **D** 2-$2\frac{1}{2}$. **d** 2,6-3,3. *Brilho* vítreo a nacarado. *Cor* em vários tons de verde; ver Estampa VII, n°7. Raramente amarelo, branco, vermelho-rosa. Transparente a translúcido. *Óptica:* maioria (+), alguns (-); em todos Bxa aproximadamente ⊥ {001}. α= 1,57-1,66, β=1,57-1,67, γ=1,57-1,67; 2V =20°-60°. Pleocroísmo em verde (+), X, $Y > Z$;(−)$X<Y$, Z. Os índices aumentam com o incremento do teor de ferro.

Composição e estrutura. A composição da clorita pode ser vista como feita de camadas *t-o-t* de composição $[Mg_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2]^{-1}$ com camadas semelhantes às da brucita, na qual um conjunto de três íons Mg^{+2} é substituído por um Al^{+3}, resultando na composição $\{Mg_2Al(OH)_6]^{+1}$. Isto é ilustrado esquematicamente na Fig. 19.65. Quando a composição da camada *t-o-t* e a folha semelhante à brucita são adicionadas, resulta a composição $(Mg,Al)_6(Si,Al)_4O_{10}(OH)_8$ que é uma fórmula geral para a clorita magnesiana. Na maior parte das cloritas, há consideráveis desvios desta fórmula devido ao Fe^{+2}, Fe^{+3} e à substituição adicional de Al. Um diagrama da estrutura da clorita é apresentado na Fig. 18.35.

A fórmula geral da clorita pode ser representada como segue: $A_{5-6}Z_4O_{10}(OH)_8$, onde A= Al, Fe^{+2}, Fe^{+3}, Li, Mg, Mn, Ni e Z=Al, Si, Fe^{+3}. Devido à extensa solução sólida, muitos nomes de espécies foram dados aos membros do grupo da clorita. Exemplos são *chamosita*, $(Fe, Al, Mg)_6(Si,Al)_4O_{10}(OH)_8$, *clinocloro*, $(Mg,Al)_6(Si,Al)_4O_{10}(OH)_8$, *pennantita*, $Mn^{+2}_5Al(Si_3Al)O_{10}(OH)_8$ e *sudoita*, $Mg_2Al_3(Si_3Al)O_{10}(OH)_8$. A composição ideal de um membro final magnesiano da clorita, $(Mg_5Al)(Si_3Al)O_{10}(OH)_8$, está plotada em uma base anidra na Fig. 19.66. A Figura 19.67 ilustra a ocorrência comum de clorita, em associação com outros filosilicatos, bem como microclínio, em rochas metamórficas da zona da biotita na fácies xisto verde.

A grande variação na composição da clorita está refletida em mudanças nas propriedades físicas e ópticas, bem como nos parâmetros de raios X (por exemplo, espaçamentos interplanos e variações nas dimensões da cela unitária).

Características diagnósticas. Caracterizada por sua cor verde, hábito micáceo e clivagem, e pelo fato de que são foliadas e não elásticas.

Ocorrência. Clorita é um mineral comum em rochas metamórficas e é o mineral diagnóstico da *fácies xisto verde*. Em xistos micáceos ocorre nas assembleias quartzo-albita-clorita-moscovita-granada. Geralmente é encontrada como um mineral primário junto com actinolita e epídoto. Clorita também é um componente comum de rochas ígneas onde forma-se por alteração dos silicatos Mg-Fe, tais como os piroxênios, anfibólios, biotita e granada. A cor verde de muitas rochas ígneas deve-se à clorita resultante da alteração dos silicatos ferro-magnesianos; e a cor verde de muitos xistos deve-se a partículas finamente disseminadas deste mesmo mineral.

Nome. Clorita é derivada da palavra grega *chloros*, significando verde, em referência à cor comum deste mineral.

Espécies relacionadas

Apofilita – $KCa_4(Si_4O_{10})_2F{\cdot}8H_2O$

Cristalografia. Tetragonal; $4/m2/m2/m$. Geralmente em cristais mostrando uma combinação de {110}, {011} e {001} (Fig. 19.68). Cristais podem assemelhar-se a uma combinação de cubo e de octaedro (Fig. 19.69), mas são mostrados como tetragonais pela diferença de brilho entre as faces do prisma e basais.

$P4/mnc$; a=9,02, c=15,8Å; Z=2. *ds*: 4,52(2), 3,94 (10), 3,57 (1), 2,98(7), 2,48(3).

Propriedades físicas. *Clivagem* {001} perfeita. **D** $4\frac{1}{2}$ - 5. **d** 2,3 - 2,4. *Brilho* na base é nacarado, outras faces são vítreas. *Cor* incolor, branco ou acinzentado; tons fracos de verde, amarelo e rosa. Transparente a translúcido. *Óptica:* (+); ω = 1,537, ϵ = 1,535. Pode ser opticamente (−).

Composição e estrutura. A estrutura da apofilita difere daquela dos outros filossilicatos, nos quais as folhas são compostas de quatro ou oito anéis dobrados. Estas folhas estão unidas entre si pelos íons de Ca, K e F. Água, que está ligada as folhas de Si_2O_5 por ligações de hidrogênio, é perdida em torno de 250°C. Isto indica que a água é mais fortemente presa do que a água adsorvida, mas menos fortemente do que os grupos estruturais (OH).

Características diagnósticas. Geralmente reconhecida por seus cristais, cor, brilho e clivagem basal.

Ocorrência. Apofilita ocorre como um mineral secundário revestindo cavidades no basalto e rochas relacionadas, associadas com zeólitas, calcita, datolita e pectolita.

É encontrada em pequenos cristais em Andreasberg, montanhas Harz, Alemanha: próximo de Bombaim, India: Islândia: e Guanajuato, México. Nos Estados Unidos, em Bergen Hill e Paterson, Nova Jersey: e no distrito do cobre do Lago Superior. Encontrada em pequenos cristais na Nova Escócia.

Nome. Apofilita é derivada de duas palavras gregas significando *de* e uma *folha*, devido a sua tendência de esfoliar quando em combustão.

Prehnita – $Ca_2Al(AlSi_3O_{10})(OH)_2$

Cristalografia. Ortorrômbico; $2mm$. Cristais distintos são raros, geralmente tabulares e paralelos a {001}. Geralmente reniforme, estalactítico (Fig. 19.70) e em grupos arredondados de cristais tabulares.

$P2cm$; a=4,65, b= 5,48, c=18,49 Å; Z=2. *ds*: 3,48(9), 3,28 (6), 3,08 (10), 2,55(10), 1,77(7).

Propriedades físicas. **D** 6 - $6\frac{1}{2}$ **d** 2,8 - 2,95. *Brilho* vítreo. *Cor* geralmente verde clara, passando para branco. Translúcido. *Óptica:* (+); α =1,616, β = 1,626, γ =1,649; 2V = 66°; X=a, Z=c; $r > v$.

Composição e estrutura. CaO 27,1%, Al_2O_3 24,8%, SiO_2 43,7%, H_2O 4,4%. Algum Fe^{+3} pode substituir Al. A estrutura da prehnita contém camadas de tetraedros de Al e Si

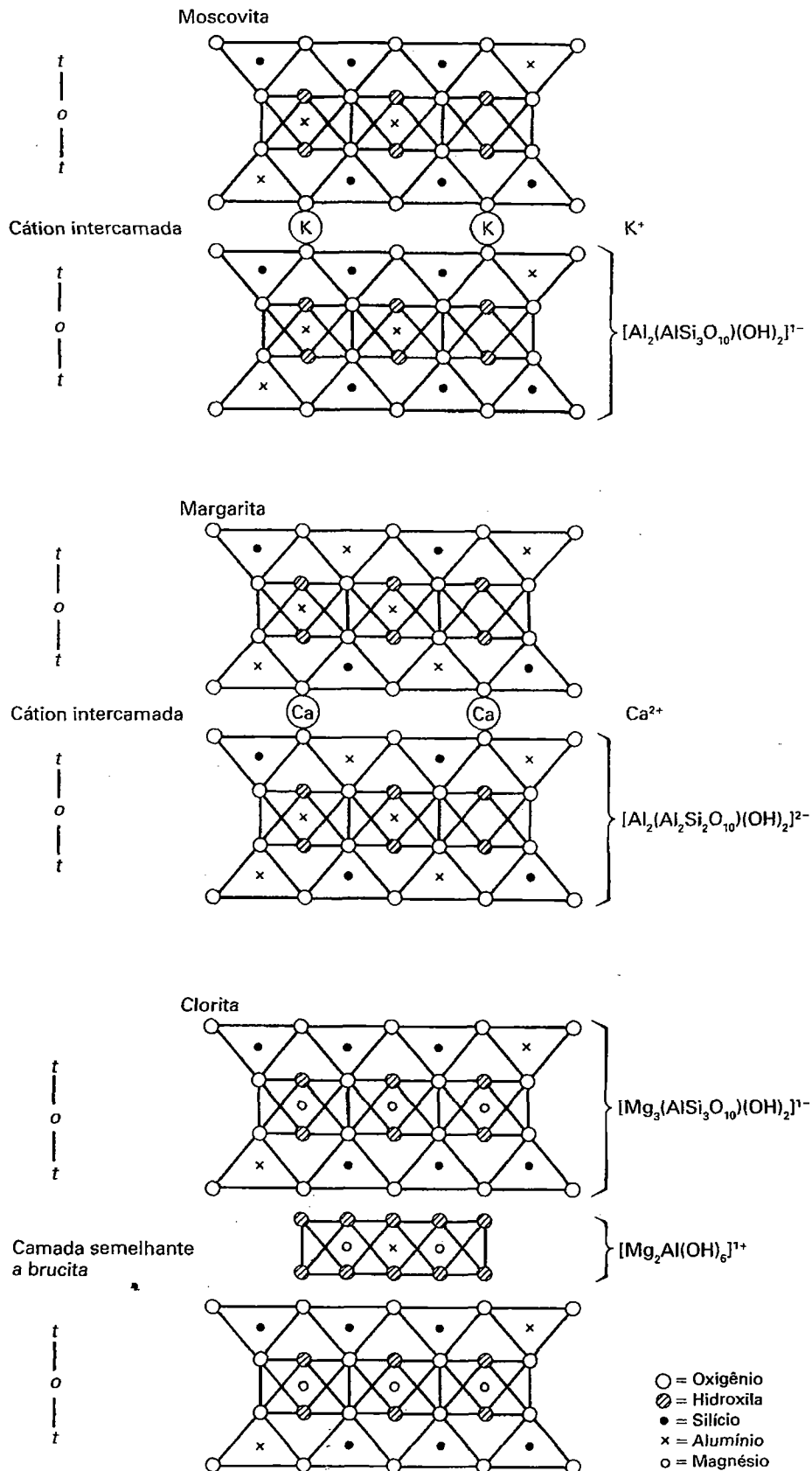



FIGURA 19.65 Desenvolvimento esquemático das estruturas e composições da moscovita, margarita e clorita (comparar com Fig. 18.34).

Quartzo SiO_2

Pirofilita (1:4)

Caulinita (1:2)

Cordierita (2:2:5)

Cianita sillimanita andaluzita (1:1)

Talco (3:4)

Antofilita (7:8)

Enstatita (1:1)

Piropo (3:1:3)

Serpentina (3:2)

Forsterita (2:1)

Clorita (5:1:3)

% molecular ou relações moleculares

Periclásio, brucita

Coríndon, gibbsita

MgO

Espinélio (1:1)

Al_2O_3

Pirofilita – $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$
Caulinita – $Al_2Si_2O_5(OH)_4$
Cianita, Sillimanita, Andaluzita – Al_2SiO_6
Talco – $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$
Antofilita – $Mg_7Si_8O_{22}(OH)_2$
Enstatita – $MgSiO_3$
Serpentina – $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$
Forsterita – Mg_2SiO_4
Espinélio – $MgAl_2O_4$
Cordierita – $Mg_2Al_4Si_5O_{18}.nH_2O$
Piropo – $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$
Clorita – $(Mg_5Al)(Si_3Al)O_{10}(OH)_8$

H_2O

SiO_2

MgO

Al_2O_3

FIGURA 19.66 A composição de uma clorita ideal, e aquelas dos outros membros finais que são composições dos minerais formadores de rocha no sistema $MgO–Al_2O_3–SiO_2–H_2O$. Neste diagrama, o qual é anidro, e que pode ser considerado como uma projeção de um vértice de H_2O (num tetraedro, ver ao lado), as fórmulas hidratadas são plotadas com base nas relações moleculares (MgO, Al_2O_3 e SiO_2), sem referência para os grupos OH ou conteúdo de H_2O. Os pontos pretos são composições anidras, e os círculo em branco são composições hidratadas. As relações moleculares ($MgO"SiO_2:Al_2O_3:SiO_2:MgO:Al_2O_3:SiO_2$ e $MgO:Al_2O_3$) são anotadas próximo aos nomes dos minerais.

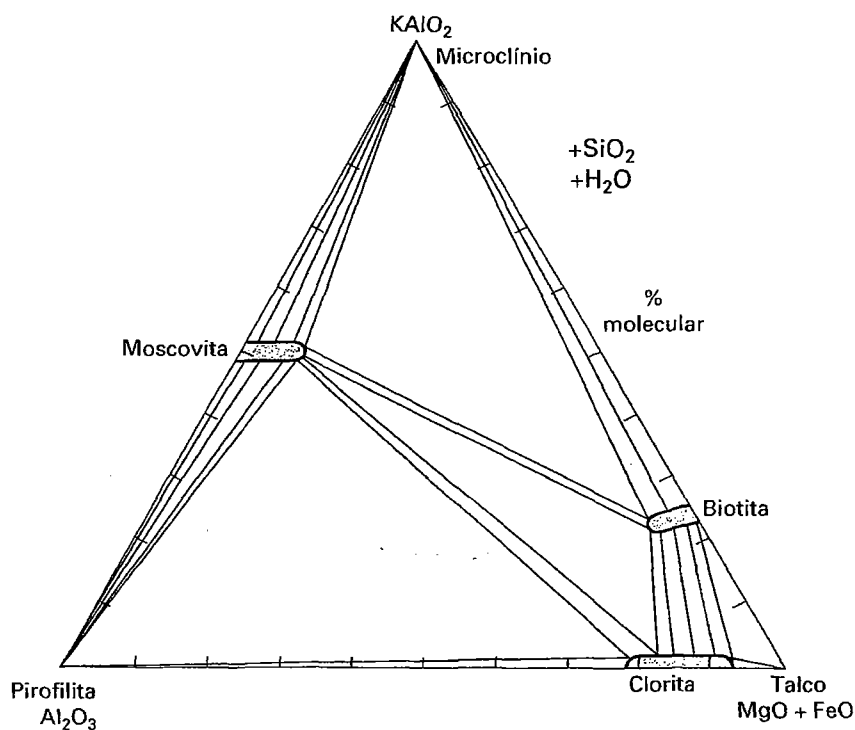



FIGURA 19.67 Assembleias comuns envolvendo clorita, e outros silicatos de camada, bem como o microclínio em rochas metamórficas da zona da biotita da fácies xisto verde. A química do sistema é $KAlO_2$-Al_2O_3-(Mg + Fe)O-(SiO_2)-(H_2O). O vértice direito do triângulo mostra dois componentes, permitindo a representação de alguma extensão da solução sólida nos minerais naturais. SiO_2 e H_2O consideram-se presentes para a representação da composição de silicatos anidros e hidratados. Linhas conectam os pares minerais coexistentes. Triângulos representam assembleias de três minerais. (Adaptado de *Petrologic phase equilibria*, 21st edition, de W.G.Ernst. Copyright © 1976 por W. E. Freeman and Company. Reimpresso com permissão.)

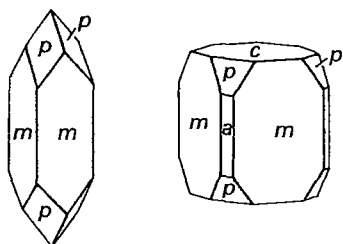



FIGURA 19.68 Apofilita.

paralelos a {001}. Ca está na coordenação 7 e situa-se entre os tetraedros de Si em camadas contíguas.

Características diagnósticas. Caracterizada por sua cor verde e agregados cristalinos formando superfícies reniformes.

Ocorrência. A prehnita ocorre como mineral secundário preenchendo cavidades no basalto e rochas relacionadas. Associada com zeólitas, datolita, pectolita e calcita. Nos Estados Unidos, ocorre de forma notável em Paterson e Bergen Hill, Nova Jersey. No Canadá, ocorre em Asbestos, Quebec; também encontrada na Austrália.

Uso. Algumas vezes utilizada como um material ornamental ou gema.

Nome. Em homenagem ao Coronel Prehn, que trouxe o mineral do Cabo da Boa Esperança.

Crisocola ≈ $Cu_4H_4Si_4O_{10}(OH)_8 \cdot nH_2O$

Cristalografia e estrutura. Geralmente amorfo e, por isso, a rigor não pode ser considerado um mineral. Material parcialmente cristalino mostra a presença de camadas de Si_4O_{10} numa estrutura defeituosa. Maciço, compacto; em alguns casos terroso. Espécimes individuais não são homogêneos.

Propriedades físicas. Fratura concoidal. **D** 2-4. **d** 2,0- 2,4. *Brilho* vítreo a terroso. *Cor* verde a azul-esverdeado; marrom a preto quando impuro. Índice de refração variável, geralmente cerca de 1,50.

Composição. A crisocola é um hidrogel ou precipitado gelatinoso e exibe uma ampla variação na composição. Análises químicas indicam: CuO 32,4-42,2, SiO_2 37,9-42,5, H_2O 12,2-18,8%. Soma-se Al_2O_3 e Fe_2O_3 que geralmente estão presentes em pequenas quantidades.

Características diagnósticas. Caracterizada por sua cor verde ou azul e fratura concoidal. Diferencia-se da turquesa por sua dureza inferior.

Ocorrência. A crisocola forma-se em zonas oxidadas de depósitos de cobre (ver Quadro 15.3) associada com malaquita, azurita, cuprita, ou cobre nativo, por exemplo. É geralmente encontrada em porções oxidadas de minérios de cobre pórfiro. Encontrada nos distritos de cobre do Arizona e Novo México; em Chuquicamata, Chile; e na Rep. Dem. do Congo.

Uso. Minério de cobre de importância secundária. Algumas vezes é usado gema, mas a maior parte da crisocola utilizada em joalheria está intercrescida com calcedônia e tem o índice de refração da calcedônia.

Nome. Crisocola é derivado de duas palavras gregas significando *ouro* e *cola*, que era o nome dado a um material de aparência similar utilizado para colar ouro.

Espécies semelhantes. Dioptásio, $Cu_6(Si_6O_{18})\cdot 6H_2O$, é um ciclossilicato trigonal ocorrendo em cristais romboédricos bem definidos e de cor verde. É uma gema de menor importância. Plancheita, $Cu_8(Si_4O_{11})_2(OH)_4\cdot H_2O$, e shattuckita, $Cu_5(SiO_3)_4(OH)_2$, apresentam estruturas de inossilicatos.

Tectossilicatos

Os seguintes grupos e espécies de tectossilicatos, aqueles com 4 oxigênios de ligação para cada tetraedro de SiO_4, são descritos em detalhe:

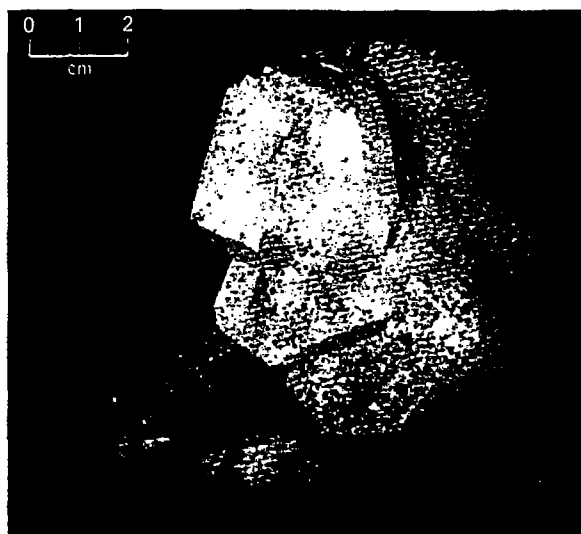



FIGURA19.69 Cristais de apofilita com estilbita, Índia.

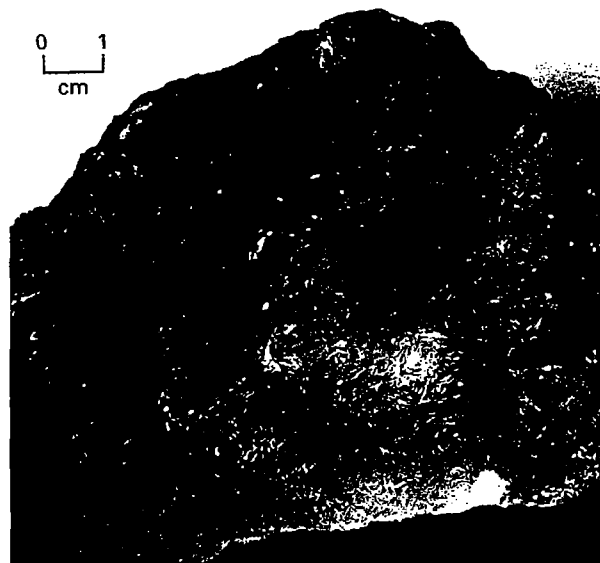



FIGURA 19.70 Prehnita, Paterson, Nova Jersey.

Grupo da sílica	
Quartzo Tridimita Cristobalita	SiO_2
Opala	$SiO_2 \cdot nH_2O$
Grupo dos feldspatos	
K-feldspatos	
Microclínio Ortoclásio Sanidina	$KAlSi_3O_8$
Plagioclásios	
Albita	$NaAlSi_3O_8$
Anortita	$CaAlSi_3O_8$
Grupo dos feldspatoides	
Leucita	$KAlSi_2O_6$
Nefelina	$(Na,K)AlSiO_4$
Sodalita	$Na_8(AlSiO_4)_6Cl_2$
Lazurita	$(Na,Ca)_8(AlSiO_4)_6(SO_4,S,Cl)$
Petalita	$LiAlSi_4O_{10}$
Série das escapolitas	
Marialita	$Na_4(AlSi_3O_8)_3(Cl_2,CO_3,SO_4)$
Meionita	$Ca_4(Al_2Si_2O_8)_3(Cl_2,CO_3,SO_4)$
Analcima	$NaAlSi_2O_6.H_2O$
Grupo dos zeólitos	
Natrolita	$Na_2Al_2Si_3O_{10}.2H_2O$
Chabazita	$CaAl_2Si_4O_{12} \cdot 6H_2O$
Heulandita	$(Ca_{0.5},Na,K)_9(Al_9Si_{27}O_{72}) \cdot \sim 24H_2O$
Estilbita	$(Na,K,Ca_{0.5})_9(Al_9Si_{27}O_{72}) \cdot 28H_2O$

Grupo da sílica

QUARTZO - SiO_2 IV

Cristalografia. Quartzo, hexagonal; 32. Alto Quartzo, hexagonal; 622. Cristais geralmente prismáticos, com faces prismáticas e estrias horizontais (Fig. 19.71). Geralmente terminadas por uma combinação de romboedros positivos e negativos (Fig. 19.71), os quais com frequência são igualmente desenvolvidos dando um efeito de uma bipirâmide hexagonal (ver Fig. 19.72a e Estampa VII, nº8). Em alguns cristais, um romboedro predomina ou ocorre isolado (Figs. 19.71 e 19.72b). É escolhido como *r* {10$\bar{1}$1}. As faces prismáticas podem ser pobremente desenvolvidas, e a combinação dos dois romboedros assemelha-se a uma bipirâmide hexagonal (um *quartzoide*)(Fig. 19.72c). Alguns cristais são mal formados, mas o reconhecimento das faces prismáticas pelas estrias horizontais auxilia na orientação. As faces *x* do trapezoedro trigonal são ocasionalmente observadas e revelam a simetria verdadeira. Elas ocorrem na porção superior direita de faces prismáticas alternadas no quartzo dextrogiro e na superior esquerda de faces prismáticas alternadas no quartzo levogiro (Fig. 19.72d e e). Os trapezoedros trigonais dextrogiros e levogiros são formas enantiomorfas e refletem o arranjo dos tetraedros de SiO_4, tanto na forma de um parafuso dextrogiro ou levogiro (veja grupos espaciais). Na ausência da face *x*, e quando observado sob microscópio, a "mão" pode ser reconhecida ao observar-se qual plano de luz polarizada passa paralelo a *c* e é rotacionado para a esquerda ou a direita.

Cristais podem ser alongados com terminações pontiagudas, e alguns aparecem torcidos ou curvos. Cristais euédri-

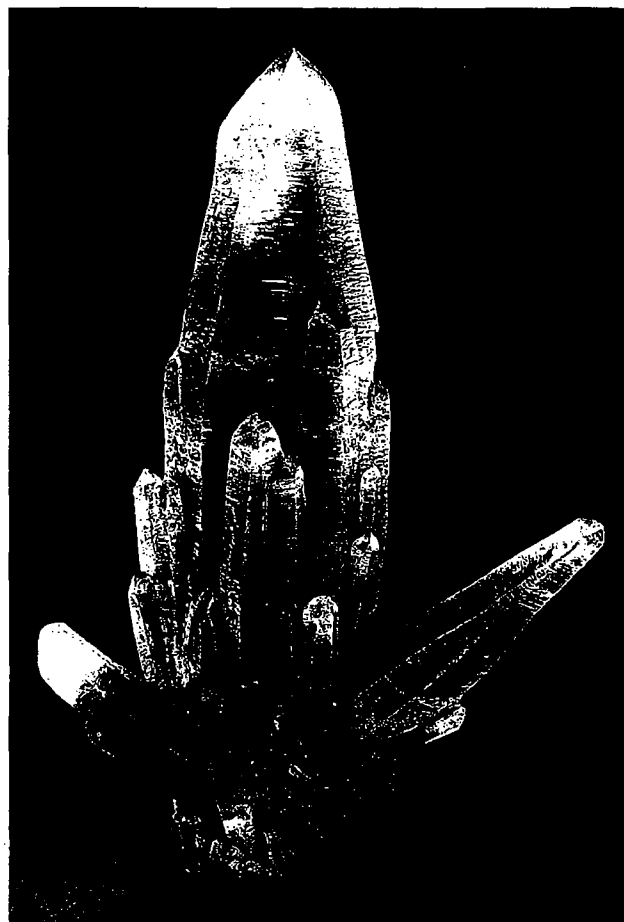



FIGURA 19.71 Quartzo violeta (ametista) exibindo estriações e terminações piramidais, de Amatitlan, México. Espécime tem 12 cm de altura. (Fotografia cortesia de Jeff Scovil, coleção © Jeff Scovil.)

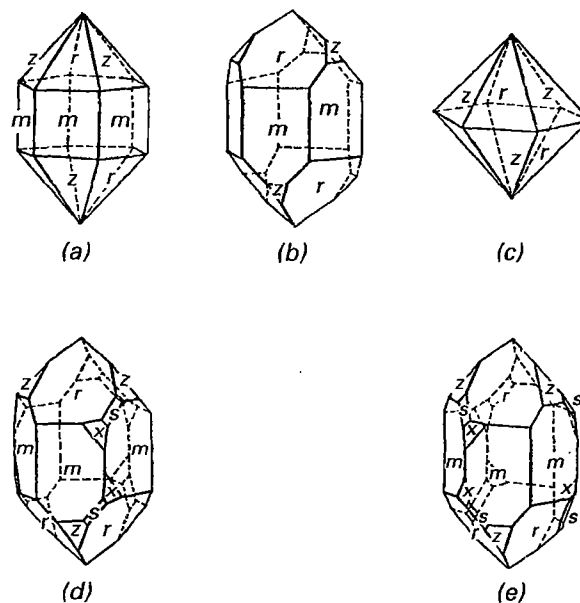



FIGURA 19.72 Cristais de quartzo.

cos com aparente simetria hexagonal (Figs. 19.72a e c) são característicos do quartzo de alta temperatura, mas o mesmo hábito é encontrado em quartzo cristalizado em formas de baixa temperatura. A maior parte do quartzo está maclada conforme uma ou ambas as leis das maclas (Fig. 10.22c e d). Estas maclas são a *Lei do Delfinado* em que *c* é o eixo da macla; e *Lei do Brasil*, com {1120} como o plano de macla. Ambos os tipos são maclas de penetração e raramente evidências externas são observadas.

O tamanho dos cristais varia de indivíduos pesando várias toneladas a revestimentos finamente cristalizados, formando superfícies "drúsicas"(ver Fig. 12.22), Também comum em formas maciças de grande variedade. Como agregados cristalinos granulares, finos a grossos, até formas tipo sílex ou criptocristalino, originando uma grande variedade de nomes, discutidos na próxima seção. Pode formar massas concrecionais.

$P3_221$ ou $P3_121$, a=4,91, c=5,41 Å; Z=3. *ds*: 4,26(8), 3,34 (10), 1,818 (6), 1,541(4), 1,081(5) (ver Fig. 14.18).

Propriedades físicas. **D** 7. **d** 2,65. *Fratura* concoidal. *Brilho* vítreo e em algumas espécies graxo. *Cor* geralmente incolor ou branco, frequentemente colorido por impurezas e então pode ter qualquer cor. Transparente a translúcido. Fortemente piezoelétrico e piroelétrico. *Óptica:* (+); ω=1,544, ϵ =1,553.

Composição e estrutura. De todos os minerais, o quartzo é o composto químico aproximadamente mais puro e com propriedades físicas constantes. Si 46,7%, O 53,3%. A estrutura do quartzo de baixa temperatura (α) com um ou dois grupos espaciais enantiomorfos, $P3_221$ ou $P3_121$, é discutida na página 297 e ilustrada na Fig. 12.5b. A 573°C, e a uma pressão atmosférica, esta estrutura transforma-se instantaneamente no quartzo de alta temperatura (β), com simetria hexagonal e um ou dois grupos espaciais enantiomorfos, $P6_222$ ou $P6_422$. (Esta estrutura é apresentada na Fig. 12.5a.) A transformação de deslocamento do quartzo de baixa para alta energia envolve somente ajustes atômicos de pequena ordem sem quebra das ligações Si-O. Sob resfriamento, o alto quartzo atravessa o ponto de inversão e 573°C, quando a macla do Delfinado pode ser produzida (ver página 298).

Características diagnósticas. Caracterizado pelo seu brilho vítreo, fratura concoidal e forma cristalina. Distingue-se da calcita por sua dureza e das variedades incolores do berilo por sua dureza inferior.

Variedades. Existem inúmeras formas diferentes de quartzo, para as quais nomes variados tem sido aplicados. As variedades mais importantes, com uma breve descrição estão a seguir:

Variedades macrocristalinas

Cristal de rocha. Quartzo incolor, geralmente em cristais bem-formados.

Ametista. Quartzo colorido em vários tons de violeta, frequentemente em cristais. A cor resulta da presença de traços de ferro com $[FeO_4]^{-4}$ como pontos coloridos (ver Tabela 10.3).

Quartzo rosa. Geralmente maciço, raramente em cristais, cor rosa-avermelhado ou rosa. Frequentemente desbota com exposição a luz. Fibras relacionadas a dumortierita, $Al_7(BO_3)(SiO_4)_3O_3$ mas contendo Fe + Ti parecem ser o agente de coloração.

Quartzo enfumaçado. *Pedra de Cairngorm*. Frequentemente em cristais; castanho-amarelado enfumaçado a quase completamente preto. Denomina-se de *Cairngorm* devido à localidade de Cairngorm, Escócia, onde aparece. A cor preta é atribuída à presença de quantidades traço de íons de Al^{+3}, que produzem $[AlO_4]^{-4}$ como centros de cores após irradiação do quartzo originalmente incolor (ver Tabela 10.3 e discussão relacionada).

Citrino. Amarelo-claro, assemelhando-se ao topázio, em cor do laranja ao marrom-alaranjado, (ver Estampa X, n^os^ 1 a 4, Capítulo 20, para ilustração das variedades coloridas do quartzo). É comum ser tratado termicamente para intensificar a cor.

Quartzo leitoso. Branco leitoso devido à presença de pequenas inclusões fluidas. Algumas espécies tem um brilho graxo.

O quartzo pode conter inclusões fibrosas dispostas paralelamente que dão uma chatoyance ao mineral. Quando as pedras são lapidadas em cabuchão são chamadas de quartzo *olho-de-gato* (ver Fig. 2.10). *Olho-de-tigre* é uma gema, caracterizada pela chatoyance ao amarelo-dourado radiante. Esta chatoyance deriva de pequenas fibras oxidadas de crocidolita (anfibólio) que estão inclusas como colunas no quartzo (Heancy e Fischer, 2003).

Com inclusões. Muito outros minerais ocorrem como inclusões no quartzo originando nomes varietais. *Quartzo rutilado* é perfurado por pequenas agulhas de rutilo (Fig. 19.73).

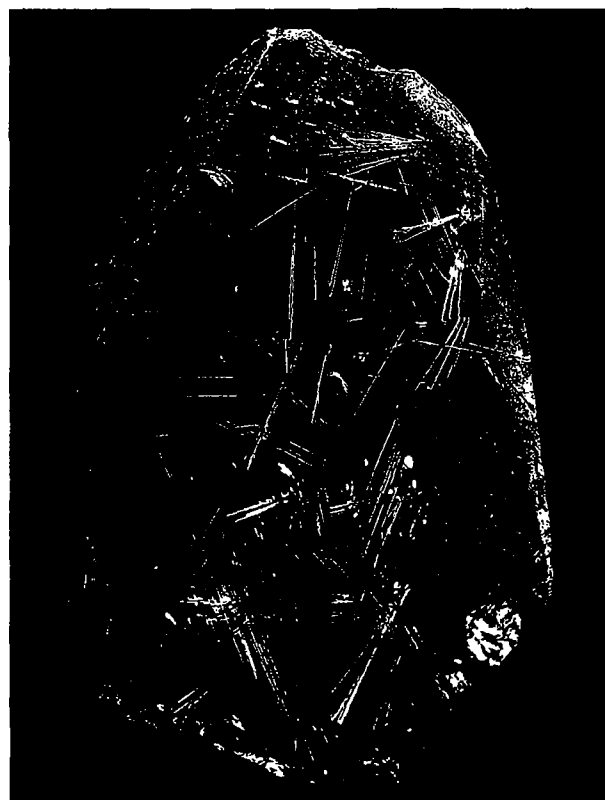



FIGURA 19.73 Quartzo rutilado. Brasil (Museu de Mineralogia Harvard).

Turmalina e outros minerais são encontrados da mesma forma no quartzo. *Quartzo aventurino* inclui escamas brilhantes de minerais coloridos tais como a hematita (vermelha) ou mica de cromo (verde) e é utilizado como gema. Líquidos e gases podem ocorrer como inclusões fluidas; tanto o dióxido de carbono líquido como o gasoso existe em alguns quartzos.

Variedades microcristalinas

As variedades microcristalinas do quartzo são divididas em dois tipos, dependendo da sua estrutura: *fibroso* e *granular*. Torna-se difícil separá-los macroscopicamente.

A. Variedades fibrosas

Calcedônia é o termo geral aplicado às variedades fibrosas. Geralmente é de castanho a cinza, variedade translúcida, com um brilho ceroso frequentemente mamilar e com outras formas imitativas. A calcedônia foi depositada a partir de soluções aquosas e frequentemente é encontrada forrando e preenchendo cavidades. A cor e o bandeamento dão origem às seguintes variedades:

Cornalina, calcedônia vermelha, grada para o marrom-areia.

Crisoprásio é uma calcedônia verde-maçã originada pelo óxido de níquel.

Ágata é uma variedade com camadas alternadas de calcedônia apresentando diferentes cores e porosidades. As cores são geralmente em bandas paralelas finas e delicadas. As bandas são geralmente curvas, em alguns espécimes são concêntricas (ver Fig. 19.74 e Estampa VII, nº9). A maior parte das ágatas usadas com fins comerciais são coloridas por técnicas artificiais. Algumas ágatas têm as diferentes cores arranjadas não em bandas, mas irregularmente distribuídas. *Ágata-musgo* é uma variedade na qual a variação em cor é causada por impurezas visíveis, geralmente óxidos de manganês em padrões semelhantes a musgo (ver Estampa X, nºs 5 e 6, Capítulo 20).

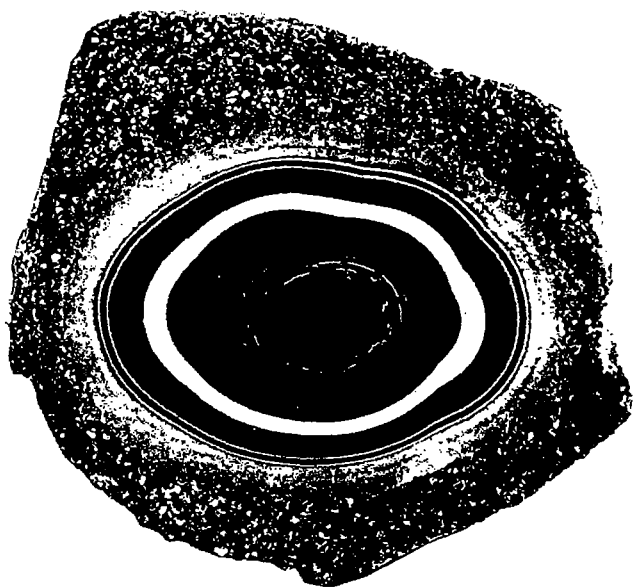



FIGURA 19.74 Ágata lapidada e polida, Brasil (Museu de Mineralogia de Harvard).

Madeira que foi petrificada pela substituição por ágata é conhecida como madeira *agatizada* ou *silicificada*.

Ônix, como a ágata, é uma calcedônia acamadada, com as camadas arranjadas em planos paralelos. *Sardônix* é um ônix com sárdio alternando-se com as camadas brancas ou pretas.

Heliotrópio ou *pedra-de-sangue* é uma calcedônia verde com pequenos pontos vermelhos de jaspe.

B. Variedades granulares

Sílex e *chert* assemelham-se entre si, não havendo uma clara diferença entre eles. Nódulos silicosos, escuros, geralmente encontrados na greda, são denominados de sílex, enquanto depósitos acamados mais claros são denominados de chert.

Jaspe é um quartzo microcristalino fosco geralmente de cor vermelha por inclusões de hematita.

Prásio é verde e fosco: de certa maneira é semelhante ao jaspe ocorrendo associado a este.

Ocorrência. O quartzo é um mineral comum e abundante ocorrendo em ampla diversidade de ambientes geológicos. Está presente em muitas rochas rochas ígneas e metamórficas, sendo importante componente dos pegmatitos graníticos (ver Quadros 19.1 e 19.5). É o mineral de ganga mais comum nos veios hidrotermais e nos metalíferos, sendo em muitos casos essencialmente o único mineral presente. Na forma de sílex ou chert, o quartzo é depositado no fundo do mar como microorganismos contemporâneos da rocha encaixante; ou então soluções carregando sílica podem substituir calcários para formar horizontes de chert. Na degradação de rochas com quartzo, devido a sua estabilidade química e física, persiste como grãos detríticos de quartzo sendo acumulado como areia (ver Quadro 19.4). Arenito rico em quartzo e o seu equivalente metamórfico, o quartzito, são compostos predominantemente de quartzo.

Cristal de rocha é encontrado amplamente distribuído, algumas localidades mais notáveis pela sua presença estão nos Alpes; Minas Gerais, Brasil; Madagascar; e Japão Os melhores cristais de quartzo são encontrados em Hot Springs, Arkansas, e Little Falls, Condado de Herkimer, Nova York. Importantes ocorrências de ametista estão nos Montes Urais, Rússia, República Tcheca, Uruguai, Zâmbia e Brasil. Encontrado em Tunder Bay, na costa norte do Lago Superior. Nos Estados Unidos, cristal de rocha é encontrado nos condados de Chester e Delaware, Pensilvânia; condado de Oxford, Maine. Quartzo esfumaçado é encontrado em grandes e belos cristais na Suíça; e nos Estados Unidos em Pikes Peak, Colorado; condado de Alexander, Carolina do Norte; condado de Oxford, Maine. Quartzo róseo é encontrado em Black Hills, Dakota do Sul, e na Califórnia.

A fonte principal das ágatas está presente no sul do Brasil e no norte do Uruguai. Muitas destas ágatas são lapidadas em Idar-Oberstein, Alemanha, localidade também famosa pelas ágatas. Nos Estados Unidos, a ágata é encontrada em inúmeros lugares, notavelmente no Oregon e Wyoming. As falésias de greda de Dover, Inglaterra, são famosas pelos nódulos de sílex que se originam a partir delas. Nódulos semelhantes são encontrados na costa francesa do Canal da Mancha e nas

QUADRO 19.4 Poeira mineral no ambiente

O resultado dos efeitos adversos sobre a saúde humana causados por poeiras minerais, especialmente asbestos e sílica cristalina (SiO_2), tem sido de grande interesse. A incidência de câncer e asbestose entre os trabalhadores profissionais de asbesto e silicose entre mineiros e jateadores de areia foi a base para avaliações subsequentes da interação entre poeira mineral e saúde. Aspectos relativos à questão dos asbestos são discutidos sob o título uso de crocidolita ("asbesto azul") na página 548-550 e crisotilo ("asbesto branco") na página 549-551 (ver também Quadro 19.2 e Klein, 1993, Rocks, Minerals, and a Dusty World*).

Aqui, vamos discutir a questão de se há uma boa razão para se interessar sobre a poeira de sílica no ar (SiO_2). Embora haja inúmeros polimorfos da SiO_2 (ver Tabela 18.3), os três que são de interesse são o quartzo, cristobalita e a tridimita, sendo o quartzo o mais comum destes. O quartzo é um componente comum de muitos tipos de rocha e pode constituir 100% de algumas areias de praia. A fotografia mostra grãos no tamanho areia, bem selecionados, arredondados e no intervalo de dimensões em uma caixa de areia.

Grãos minerais arredondados e bastante variados descritos como areia, com base no tamanho dos grãos alcançando $\frac{1}{16}$ mm a 2 mm em diâmetro. Alguns dos graõs de areia na fotografia são de quartzo, outrós são de feldspato. Areia do Monumento Nacional das Grandes Dunas, Colorado.

A inalação de grandes quantidades de poeira fina de quartzo, por longos períodos de tempo, pode resultar em silicose, na qual o tecido dos pulmões desenvolve cicatrizes e perde a sua capacidade de trocar de ar. Com base em alguns experimentos com animais, nos quais ratos, camundongos e hamsters foram expostos a poeira de quartzo transportada pelo vento, a Agência Internacional para Pesquisa de Câncer (AIPC) declarou o quartzo um carcinogênico em 1987. Os resultados destes experimentos com animais foram extremamente inconsistentes (ver Saffiotti et al. 1993. Biological Studies on the carcinogenic mechanisms of quartz*), e sempre há a questão fundamental de como estes estudos com animais relacionam-se com os seres humanos. Como resultado desta decisão da AIPC, a Administração da Saúde e Segurança Ocupcional dos EUA (ASSO) agora exige que qualquer produto norte-americano que contenha mais de 0,1% de "sílica livre" coloque uma etiqueta de advertência. Por exemplo, sacos de areia ou qualquer outro produto com quartzo devem exibir uma etiqueta, como

ESTE PRODUTO PODE CONTER SÍLICA. POEIRA DE SÍLICA SE INALADA PODE CAUSAR PROBLEMAS DE SAÚDE E RESPIRATÓRIOS. INALAÇÃO PROLOGADA PODE CAUSAR DANO TARDIO NO PULMÃO, INCLUINDO SILICOSE E POSSIVELMENTE CÂNCER.

se vê acima, rotulando quartzo como carcinogênico. O que acontece se areias de praia ricas em quartzo, caixas de areia, estradas não pavimentadas, terras de fazendas, todos os tipos de produtos comerciais, e regiões desérticas do Arizona, Nevada, Califórnia e Novo México (que normalmente sofrem tempestades violentas de areia) forem identificadas, na opinião pública, como carcinogênicas para humanos? Ross et al. 1993 (Health effects of mineral dusts other than asbestos*) revisaram muitos estudos epidemiológicos de trabalhadores empregados desde 1950 e expostos a poeiras minerais, mas não encontraram evidências de doenças crônicas não malignas (como a silicose) e nenhuma justificativa para se prever aumento do risco de câncer devido à exposição à poeira de sílica. Assim, declarar o quartzo, no ambiente natural, um carcinogênico não somente confunde, mas é altamente alarmante para o público em geral.

*Os três artigos acima são parte do *Reviews in Mineralogy* 28, intitulado Health effects of mineral dusts, G. D. Guthrie, Jr., and Brooke T. Mossmann, editors. Mineralogical Society of America, Washington, D.C. Articles are on pp. 7-59 for C. Klein; on pp. 361-401 for Ross et al.; 523-543 for Saffiotti et al.

ilhas da costa da Dinamarca. Quartzo maciço, ocorrendo em veios ou com feldspato em veios pegmatíticos, é minerado em Connecticut, Nova York, Maryland e Wisconsisn para variadas aplicações comerciais.

Uso. O quartzo tem muitas e variadas aplicações. As variedades ametista, quartzo róseo, quartzo esfumaçado, olho-de-tigre, aventurina, cornalina, ágata e ônix são amplamente utilizadas como gema ou como material ornamental. Como finas partículas, o quartzo é utilizado em argamassa, no concreto, como um fluxo, como abrasivo e na manufatura de vidro e de ladrilhos. Na forma pulverizada é utilizado na porcelana, tintas, lixas, sabonetes esfoliantes e como uma massa para madeira. Na forma de quartzito e de arenito é utilizado como material de construção e para fins de pavimentação.

O quartzo apresenta muitas aplicações em equipamentos científicos. Devido à sua transparência tanto para as porções infravermelho e ultravioleta do espectro, é utilizado para lentes e prismas de equipamentos ópticos. A *atividade óptica* do quartzo

(a capacidade de rotacionar o plano de polarização da luz) é utilizada na manufatura de um intrumento para produzir luz monocromática em diferentes comprimentos de onda. Cunhas de quartzo, cortadas a partir de cristais transparentes, são utilizadas como acessórios de microscópios polarizadores. Devido à sua propriedade piezoelétrica, o quartzo tem aplicações especiais. É cortado em pequenas placas orientadas e utilizado como osciladores de rádio para permitir tanto transmissão como recepção em uma frequência fixa. As minúsculas placas de quartzo utilizadas em relógios digitais servem para a mesma função que os osciladores de quartzo utilizados para o controle da frequência do rádio (ver página 376-377). Esta propriedade também torna-se útil na medição da altas pressões instantâneas, como as resultantes do disparo de uma arma ou de uma explosão atômica.

Síntese. Desde 1947, a maior parte do quartzo utilizado para propósitos ópticos e piezoelétricos tem sido sintetizado por métodos hidrotermais. Mais recentemente, quartzo amarelo, castanho, azul e violeta vêm sendo sintetizados para uso como gema.

Nome. O nome quartzo provém de uma palavra alemã de derivação antiga.

Espécies semelhantes. *Lechatelierita*, SiO_2, é silica fundida ou vidro de sílica. Encontrado nos **fulguritos**, tubos de areia fundida formado por raios, e em cavidades de algumas rochas vulcânicas. *Lechatelierita* também é encontrada na Cratera do Meteoro, Arizona, onde arenito foi fundido pelo calor gerado a partir do impacto de um meteorito.

Tridimita – SiO_2

Cristalografia. Baixa (α) tridimita; monoclínica ou ortorrômbica; $2/m$, m ou 222. Alta (β) tridimita; $6/m2/m2/m$. Cristais são pequenos e geralmente geminados e em temperatura ambiente são pseudomorfos sobre tridimita alta.

Baixa tridimita, para $C2/c$ ou Cc; a=18,24, b=5,01, c=25,79 Å; β= 117°40′; Z=48; para $C222_1$; a=8,74, b=5,04, c=8,24 Å; Z= 8. *ds*: (baixa tridimita): 4,30(10), 4,08 (9), 3,81 (9), 2,96(6), 2,47(6). Alta tridimita, $P6_3/mmc$; a= 5,04, c= 8,24 Å; Z = 4.

Propriedades físicas. **D** 7. **d** 2,26. *Brilho* vítreo. *Cor* incolor ou branco. Transparente a translúcido. *Óptica:* (+); α=1,468-1,479; β= 1,470-1,480; Å=1,475-1,483; 2V = 40-90°.

Composição e estrutura. Idealmente SiO_2. Contudo, pequenas quantidades de Na e Al podem estar em solução sólida. A estrutura do cristal da baixa (α) tridimita é intimamente relacionada àquela da alta (β) tridimita, mas o arcabouço é levemente distorcido o que baixa a simetria. A estrutura da alta (β) tridimita consiste em camadas de tetraedros que dispõem-se paralelamente a {0001}; o tetraedro dentro de cada camada compartilha vértices para formar anéis de seis membros (ver Fig. 18.45a) e nesses anéis tetraedros apontam para cima e para baixo, alternadamente, fornecendo a ligação entre as camadas. Tridimita é a forma estável de SiO_2 em temperaturas entre 870° e 1470°C, pressão atmosférica (ver Fig. 18.46). A temperaturas superiores transforma-se em cristobalita, e a temperaturas inferiores em alto quartzo. Estas transformações são reconstrutivas e extremamente lentas.

Características diagnósticas. É impossível identificar a tridimita por técnicas macroscópicas, mas sob o microscópio, seu contorno cristalino e índice de refração a diferenciam das outras formas de minerais de sílica.

Ocorrência. A tridimita geralmente ocorre em certas rochas vulcânicas silicosas, tais como riolito, obsidiana e dacito, e por esta razão pode ser considerada um mineral abundante. Muito frequentemente é o resultado da devitrificação do vidro vulcânico, como a obsidiana, e geralmente associa-se com sanidina e cristobalita. Encontra-se em grandes quantidades nas rochas do distrito de San Juan, Colorado. Também é encontrada em meteoritos rochosos e basaltos lunares.

Cristobalita – SiO_2

Cristalografia. Baixa (α) cristobalita: tetragonal; 422. Alta (β) cristobalita: isométrico; $4/m\bar{3}2/m$. Cristais como pequenos octaedros; esta forma é preservada na inversão da alta para baixa cristobalita. Também em agregados esféricos.

Baixa cristobalita, $P4_12_12_1$ (ou $P4_32_12$): a=4,97, c=6,93 Å; Z=4. *ds*: (baixa cristobalita); 4,05(10), 2,84 (1), 2,48 (2), 1,929(1), 1,870(1). Alta cristobalita, $Fd3m$; a= 7,13Å; Z = 8.

Propriedades físicas. **D** 6 ½. **d** 2,32. *Brilho* vítreo. Incolor. Translúcido. *Óptica:* (+); Å=1,484; Å= 1,487.

Composição e estrutura. Idealmente SiO_2, mas a maior parte do material natural contém algum Na e Al em solução sólida. A estrutura da baixa cristobalita é tetragonal, enquanto a alta cristobalita é isométrica. Na alta cristobalita, seis anéis de coordenação tetragonal são empilhados paralelamente a {111}; ver Fig. 18.45b. Alta cristobalita é estável de 1470°C até o seu ponto de fusão, 1728°C, em pressão atmosférica (ver Fig. 18.46). A transformação a 1470°C para tridimita é do tipo reconstrutivo.

Características diagnósticas. A ocorrência como agregados esféricos em pequenas cavidades nas lavas é característica, mas não pode ser determinada com certeza sem medições ópticas ou de raios X.

Ocorrência. A cristobalita está presente em muitas rochas vulcânicas silicosas, tanto como revestimento de cavidades quanto como um importante constituinte em matrizes de granulometria fina. É, portanto, um mineral abundante. É mais comummente o resultado da devitrificação de vidro vulcânico, como a obsidiana. Associada com tridimita nas rochas do distrito de San Juan, Colorado.

Nome. Do Cerro San Cristobal, próximo de Pachuca, México.

OPALA – $SiO_2 \cdot nH_2O$

Cristalografia. Geralmente amorfa. Maciça; geralmente botrioide, estalactítica. Embora estudos de raios X indiquem que a maior parte da opala seja essencialmente amorfa, ela contém esferas de sílica em um empacotamento ordenado (ver Estrutura, a seguir, e também Figs. 2.6 e 2.7).

Propriedades físicas. *Fratura* concoidal. **D** 5-6. **d** 2,0-2,5. *Brilho* vítreo; frequentemente algo resinoso. *Cor* incolor, branco, tons claros de amarelo, vermelho, marrom, verde, cinza e azul. As cores mais escuras resultam da presença de impurezas. Geralmente com um efeito leitoso ou "opalescente" e pode

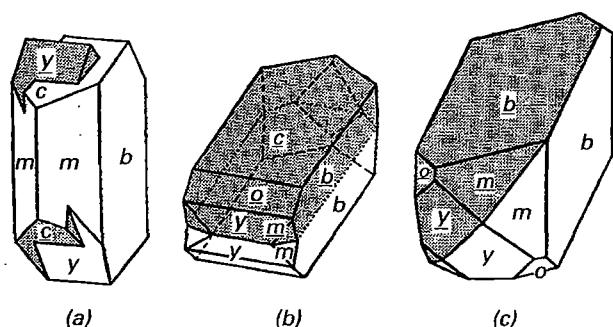



FIGURA 19.75 Maclas no feldspato. (a) Macla de Carsbald. (b) Macla de Manebach. (c) Macla de Baveno.

apresentar um belo jogo de cores. Transparente a translúcida. Algumas opalas, especialmente a *hialita*, mostram uma fluorescência na luz ultravioleta. *Óptica* índice de refração 1,44-1,46.

Composição e estrutura. $SiO_2 \cdot nH_2O$. O conteúdo em água, geralmente entre 4% e 9%, podendo alcançar até 20%. A densidade relativa e índice de refração decrescem com o aumento do conteúdo em água.

Embora a opala seja essencialmente amorfa, já foi mostrado que pode ter uma estrutura ordenada. Não é uma estrutura cristalina com átomos num arranjo tridimensional regular, mas é feita de esferas de sílica num empacotamento fechado e hexagonal e/ou cúbico (ver Figs. 2.6 e 2.7). Ar ou água preenchem os vazios entre as esferas. Na opala comum, os domínios de esferas de igual dimensão com empacotamento uniforme são pequenos ou inexistentes, mas na opala preciosa*, grandes domínios são feitos de esferas de mesmo tamanho e regularmente empacotadas. O diâmetro das esferas varia de uma opala para a outra e varia de 1.500 Å a 3.000 Å. Quando a luz branca passa através de uma opala incolor e atinge os planos de vazios entre as esferas, certos comprimentos de onda são difratados e e saem da pedra como *flashes* com cores espectrais aproximadamente puras. Este fenômeno foi descrito como análogo da difração de raios X pelos cristais. Na difração de raios X, os espaços interplanos (*d*) são da mesma ordem de magnitude que os comprimentos de onda dos raios X. Na opala preciosa, os espaçamentos, determinados pelo diâmetro das esferas, são muito maiores, mas estão no comprimento de luz visível (4.000 – 7.000 Å). Os diferentes comprimentos de onda que satisfazem a equação de Bragg são difratados com mudança no ângulo da luz incidente (θ). Devido à luz ser refratada quando entra na opala preciosa, a equação deve incluir os índices de refração, μ (= 1,45), e a equação é escrita como $n\lambda = \mu 2d \text{ sen } \theta$ (ver Fig. 2.7).

Características diagnósticas. Distingue-se das variedades microcristalinas de quartzo pela dureza e densidade relativa inferiores e pela presença de água.

Variedades. *Opala preciosa* é caracterizada por um jogo de cores brilhante que pode ser vermelho, laranja, verde ou azul (ver Estampa X, nº 7, Capítulo 20). A cor do corpo é branca, azul-leitosa, amarela ou preta (*opala negra*). *Opala de fogo* é uma variedade com intensas reflexões laranja a vermelho.

Opala comum. Branco leitoso, amarelo, verde, vermelho, etc., sem as reflexões internas.

Hialita. Opala limpa e incolor com uma superfície globular ou botrioide.

Geiserita ou *sínter silicoso.* Opala depositada por fontes quentes e gêiseres. Encontrada sobre os gêiseres no Parque Nacional de Yellowstone, Wyoming.

Madeira opalizada. Madeira fóssil com opala substituindo a celulose.

Diatomito. Depósitos finamente granulados, com aparência semelhante a giz. Formado pela decantação a partir da superfície e a acumulação nos fundos oceânicos de carapaças silicosas de diatomáceas. Também conhecido como terra-de-diatomáceas ou terra-de-infusórios.

Ocorrência. A opala pode ser depositada por fontes quentes em baixas profundidades, pelas águas meteóricas ou por soluções hipogências de baixa temperatura. É encontrada revestindo e preenchendo cavidades nas rochas e pode substituir madeira soterrada em tufos vulcânicos. As maiores acumulações de opala são as carapaças silicosas dos organismos secretores de sílica.

Opala preciosa é encontrada em Caernowitza, Hungria; em Querétaro, México; Queensland e New South Wales, Austrália; e Brasil. Opala negra é encontrada nos Estados Unidos no Virgin Valley, Nevada. Diatomito é minerado em inúmeros estados do Oeste, principalmente em Lompoc, Califórnia.

Síntese. Pierre Gilson, da Suíça, conseguiu sintetizar opala preciosa que é idêntica ao material natural em relação às propriedades físicas e químicas, incluindo o belo jogo de cores.

Uso. Como gema. A opala é geralmente cortada em formas arredondadas, *em cabachão*. Pedras de maiores dimensões e de qualidade excepcional atingem alto preço. O diatomito é extensamente utilizado como um abrasivo, preenchimento, pó filtrante e produtos para isolamento.

Nome. O nome *opala* origina-se do sânscrito, *upala*, significando pedra ou pedra preciosa.

Grupo dos feldspatos

Feldspatos potássicos

MICROCLÍNIO – $KAlSi_3O_8$ (IV)

Cristalografia. Triclínico; $\bar{1}$. O hábito e a forma cristalina são semelhantes àqueles do ortoclásio, e o microclínio pode ser maclado de acordo com as mesmas leis do ortoclásio; maclas de *Carsbald* são comuns, mas as de *Baveno* e *Manebach* são raras (ver Fig. 19.75). Também pode ser maclado de acordo com a *lei da albita*, com {010} como plano de macla, e a *lei da periclina*, com {010} sendo o eixo da macla. Estes dois grupos de macla estão geralmente presentes no microclínio e em {001} as lamelas cortam aproximadamente a 90°, originando o aspecto característico de estrutura "xadrez" (ver Fig. 10.18).

O microclínio é encontrado em massas cliváveis, em cristais, e como constituinte de rocha em grãos irregulares. Microclínio provavelmente forma os maiores cristais conhecidos. Num pegmatito em Karelia, Rússia, uma massa pesando mais de 2.000 t mostrou ser um único cristal. Também nos pegma-

* N. de R.T.: Isto é, com jogo de cores.

titos, o microclínio pode ser fortemente intercrescido com quartzo, formando o *granito gráfico* (Fig. 19.76).

O microclínio frequentemente tem bandas descontínuas ou irregulares cruzando {001} e {010} como resultado da exsolução da albita. O intercrescimento como um todo é denominado *pertita*, ver Estampa VIII, nºs 1 e 2, ou, se fino, *micropertita* (ver página 504 e Fig. 19.77).

$C\bar{1}$; para baixo microclínio a =8,59, b = 12,97, c =7,22 Å; α = 90°41′, β = 115°59′, Å = 87°39′; Z=4. *ds*: 4,21(5), 3,83 (3), 3,48 (3), 3,37(5), 3,29(5), 3,25(10).

Propriedades físicas. *Clivagem* {001} perfeita, {010} boa e num ângulo de 89°30′. **D** 6. **d** 2,54-2,57. *Brilho* vítreo. *Cor* branca a amarelo-claro, mais raramente vermelho a verde. Microclínio verde é conhecido como *amazonita*. Transparente a translúcido. *Óptica:* (–); α= 1,522, β = 1,526, Å = 1.530; 2V = 83°; $r > v$.

Composição e estrutura. Para $KAlSi_3O_8$, K_2O 16,9%, Al_2O_3 18,4%, SiO_2 64,7%; há alguma substituição de Na por K (ver Fig. 18.50). A estrutura do microclínio é triclínica e, portanto, menos simétrica do que aquela da sanidina, a qual é apresentada na Fig. 18.48. Máximo microclínio baixo mostra perfeito ordenamento Al-Si no arcabouço tetraédrico. Com o incremento da desordem (aumento *T*), os termos *baixo*, *intermediário* e *alto* são aplicados para o microclínio. Em *T* relativamente mais alta, a estrutura do microclínio transforma-se em ortoclásio ou sanidina (ver Fig. 18.50 e também Fig. 12.9 e texto relacionado).

Características diagnósticas. Diferencia-se do ortoclásio pelos cristais triclínicos e pela presença da macla do microclínio ("xadrez"), a qual raramente pode ser determinada sem o apoio de um microscópio. Com pequenas exceções, feldspato verde-escuro é microclínio.

FIGURA 19.76 Granito gráfico, Hybla, Ontário. Quartzo escuro, microclínio claro.

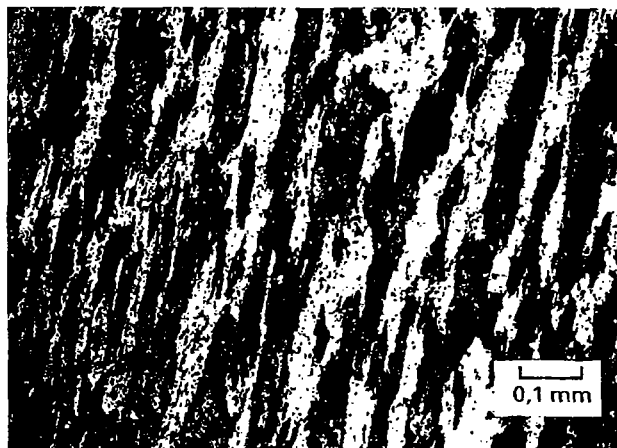



FIGURA 19.77 Micropertita como observada no microscópio sob luz polarizada.

Ocorrência. O microclínio é um importante constituinte das rochas ígneas, tais como os granitos e sienitos que resfriaram lentamente em profundidades consideráveis. Nas rochas sedimentares está presente na arcósio e no conglomerado. Nas rochas metamórficas, nos gnaisses. Microclínio é o feldspato potássico comum dos pegmatitos e foi intensamente extraído na Carolina do Norte, Dakotas do Norte e Sul, Colorado, Virginia, Wyoming, Maine e Connecticut (ver Quadro 19.5). *Amazonita*, variedade verde do microclínio, é encontrada nos Montes Urais, Rússia, e em vários lugares na Noruega e Madagascar. Nos Estados Unidos, é encontrada em Pikes Peak, Colorado (veja fotografia no início deste capítulo), e Amelia Court House, Virginia; ver Estampa VII, nº3.

Uso. O feldspato é utilizado principalmente na manufatura da porcelana. É finamente moído e misturado com caulim ou argila, e quartzo. Quando esta mistura é aquecida a alta temperatura, o feldspato se funde e age como um cimento unindo o material. Feldspato fundido também supre a maior parte do vitrificado nos utensílios de porcelana. Uma pequena quantidade de feldspato é utilizada na manufatura do vidro para fornecedor alumina à mistura. Amazonita é polida e utilizada com gema e mineral decorativo.

Nome. *Microclínio* é derivado de duas palavras gregas significando *pequeno* e *inclinado*, referindo-se a leve variação do ângulo de clivagem de 90°. *Feldspato* é derivado da palavra alemã *feld*, significando campo.*

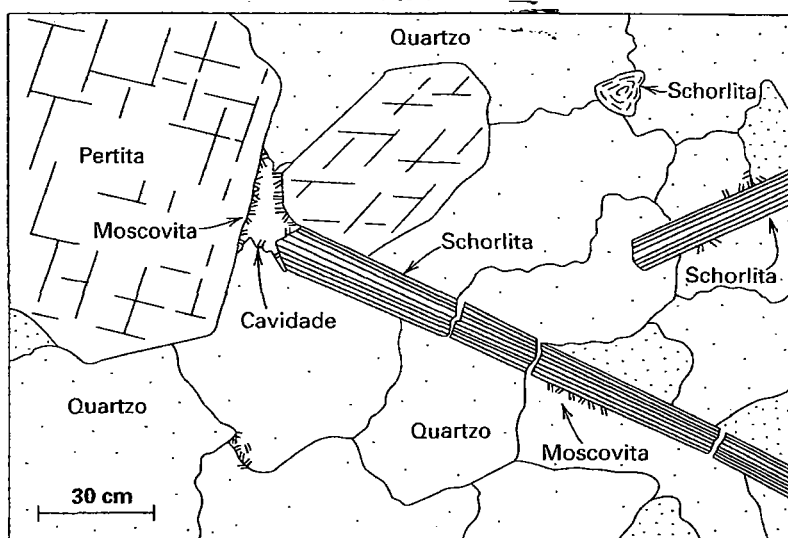
ORTOCLÁSIO – $KAlSi_3O_8$

Cristalografia. Monoclínico; $2/m$. Cristais são geralmente prismáticos curtos e alongados paralelamente a a, ou alongados paralelamente a c e achatados em {010}. As formas proeminentes são b{010}, c{001} e m{110}, frequentemente com prismas {0kl} e {hkl} menores (Figs. 19.78). Geralmente maclados de acordo com as leis: *Carsbald*, macla de penetração com c como o eixo de macla, ver Estampa VIII, nº 4; *Baveno* com {021} como plano de macla e composição; *Manebach* com {001}

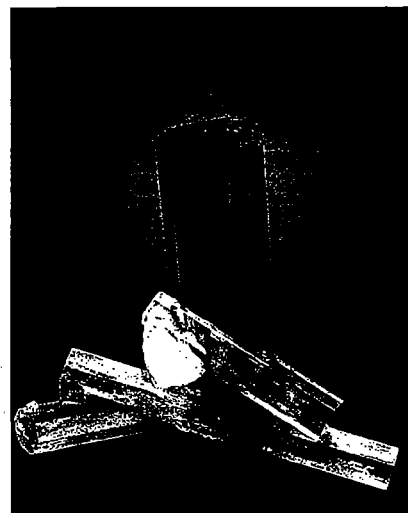
* N. de R.T.: E "espato", nome dado a vários minerais com boa clivagem.

QUADRO 19.5 Minerais nos pegmatitos

Pegmatitos são rochas com granulometria extremamente grossa geralmente relacionados genética e espacialmente com grandes massas de rochas plutônicas. Eles são encontrados como veios e diques atravessando a rocha ígnea granular, mas mais comumente estendem-se em direção à rocha encaixante adjacente. Granitos, muito mais que as outras rochas, têm pegmatitos geneticamente associados com eles; consequentemente, a menos que modificado por outros termos, a palavra pegmatito refere-se a *pegmatitos graníticos*. Os minerais na maioria dos pegmatitos são aqueles comuns dos granitos (quartzo, feldspato, mica), mas de dimensões extremamente grandes. Cristais destes minerais medindo 30 cm são comuns, e em algumas localidades eles atingem dimensões gigantescas. Cristais de quartzo pesando centenas de quilos e cristais de mica com mais de 3 metros já foram encontrados. Uma característica comum dos pegmatitos é a cristalização simultânea e interpenetrada de quartzo e feldspato potássico (geralmente microclínio) formando o granito gráfico.

Embora a maior parte dos pegmatitos seja inteiramente composta de minerais que são abundantemente encontrados nos granitos, aqueles de maior interesse contêm ainda minerais mais raros. Neste pegmatitos, há uma sequência definida de deposição. Os minerais mais precoces são microclínio e quartzo, com menores quantidades de granada e de turmalina preta (ver foto). Estes são seguidos e parcialmente substituídos por albita, lepidolita, turmalina gemológica, berilo, espodumênio, ambligonita, topázio, apatita e fluorita. Um conjunto de minerais mais raros como trifilita, columbita, monazita, molibdenita e minerais de urânio também pode estar presente. Em alguns locais, os minerais acima são abundantes e formam grandes cristais sendo então minerados devido aos seus raros elementos constituintes. Cristais de espodumênio com mais de 12 metros de comprimento foram encontrados em Black Hills, Dakota do Sul, e cristais de berilo de Albany, Maine, alcançaram 8 metros de comprimento e 1,80 metro de diâmetro.

O desenho acima é de uma textura pegmatítica gigante com quartzo-pertita-schorlita (turmalina) que ocorre num dique pegmatítico próximo Sage, Condado de Riverside, Califórnia. (Jahns, R. H. 1953. The genesis of pegmatites. I. Occurrence and origin of giant crystals. *American Mineralogist* 38: 563–98.) A fotografia mostra turmalina preta com berilo e é de uma ocorrência semelhante.

A formação de diques de pegmatito está diretamente conectada com a cristalização de grandes massas de rochas plutônicas associadas. O processo de cristalização concentra os constituintes voláteis na fusão residual do magma. A presença destes voláteis (H_2O, B, F, Cl e P) decresce a viscosidade da fusão e facilita a cristalização. Este produto final de cristalização magmática é também enriquecido nestes raros elementos (Be, Li) originalmente disseminados no magma. Quando este líquido residual é injetado numa rocha encaixante mais fria, cristaliza dos bordos para dentro, frequentemente originando uma distribuição zonada dos minerais com quartzo maciço no centro.

Os mais importantes pegmatitos mundiais produtores de gemas estão na porção nordeste do estado de Minas Gerais, Brasil. Estes pegmatitos produzem grandes quantidades de turmalina, topázio, kunzita (variedade rosa de espodumênio), morganita (um berilo de cor rosada), água-marinha (um berilo de cor azul esverdeada) e crisoberilo (ver também Capítulo 20).

Cristais de schorlita no berilo, do Vale Shigar, Distrito de Skardu, N. A. Paquistão. Espécime com 10,3 cm de altura. (Fotografia cortesia de Jeff Scovil, coleção © Jeff Scovill.)

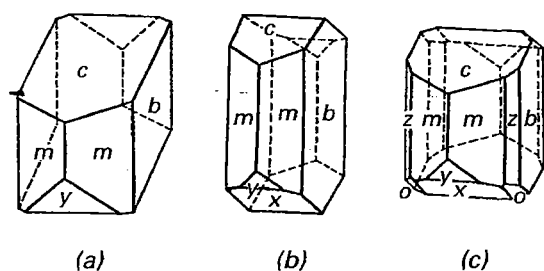



FIGURA 19.78 Cristais de sanidina e ortoclásio.

como plano de macla e composição (ver Figs. 19.75b e c). Geralmente em cristais ou em massas granulares ou grosseiramente cliváveis; mais raramente granulometria fina, maciço e criptocristalino. Muito abundante em rochas como grãos maciços.

C2/m; a=8,56, b= 12,96, c=7,21 Å; β = 115°50′; Z=4. *ds*: 4,22(6), 3,77 (7), 3,46 (5), 3,31(10), 3,23(8).

Propriedades físicas. *Clivagem* {001} perfeita, {010} boa e {110} imperfeita. **D** 6. **d** 2,57. *Brilho* vítreo. *Cor* incolor, branco, cinza, vermelho-carne, raramente amarelo ou verde. *Óptica:* (–); α= 1,518, β = 1,524, Å = 1,526; 2V = 10°-70°; $Z = b$, $X \wedge a$=5°; $r > v$.

Composição e estrutura. A maior parte das análises mostra pequenas quantidades de Na, mas uma série completa de solução sólida é possível a altas temperaturas (ver Fig. 18.50). Ortoclásio representa uma estrutura de feldspato potássico que cristaliza em temperaturas intermediárias e tem uma distribuição Al-Si parcialmente ordenada. Em temperaturas mais altas a distribuição Si-Al na estrutura torna-se menos ordenada e é conhecido como sanidina (ver Fig. 12.9 e textos relacionados).

Características diagnósticas. É geralmente reconhecido pela sua cor, dureza, forma cristalina e clivagem. Diferencia-se dos outros feldspatos pela sua clivagem de alto ângulo e a falta de estrias na sua superfície de melhor clivagem.

Ocorrência. O ortoclásio é um constituinte importante dos granitos, granodioritos e sienitos, que resfriam em profundidades intermediárias e a taxa razoavelmente rápidas. Em granitos e sienitos resfriados mais lentamente, o microclínio será o feldspato potássico característico.

Nome. O nome *ortoclásio* refere-se à clivagem de alto ângulo que o mineral possui.

Espécies semelhantes. *Adulária*, $KAlSi_3O_8$, é uma variedade de feldspato potássico incolor, transparente a translúcido, geralmente encontrada em cristais pseudo-ortorrômbicos (Fig. 19.79). Ocorre preferencialmente em veios de baixa temperatura em gnaisses e xistos. Alguma adulária mostra um jogo opalescente de cores* sendo chamada de *pedra-da-lua*.

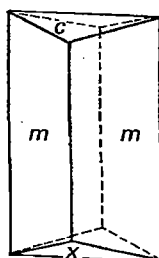



FIGURA 19.79 Adulária.

SANIDINA – (K,Na)$AlSi_3O_8$

Cristalografia. Monoclínico; 2/*m*. Cristais são frequentemente tabulares paralelos a {010}; também alongados em *a* com seção transversal quadrada como na Fig.19.78a. Maclas de Carlsbad são comuns.

C2/m; para alta sanidina, a=8,56, b= 13,03, c=7,17 Å; β = 115°59′; Z=4. *ds*: 4,22(6), 3,78 (8), 3,31 (10), 3,278(6), 3,225(8).

Propriedades físicas. *Clivagem* {001} perfeita, {010} boa. **D** 6. **d** 2,56-2,62. *Brilho* vítreo. *Cor* incolor e normalmente transparente. *Traço* branco. *Óptica:* (–); α= 1,518-1,525; β = 1,523-1,530, Å = 1,525-1,532. Ocorre em duas orientações com plano óptico paralelo com {010} e 2V = 0°-60°, e com plano óptico normal paralelo a {010} e 2V=0° – 25°.

Composição e estrutura. Uma completa solução sólida existe em altas temperaturas entre a sanidina e alta albita; parte da região intermediária é conhecida como *anortoclásio* (ver Fig. 18.47). A estrutura da sanidina mostra uma distribuição desordenada (aleatória) de Al e Si no arcabouço tetraédrico (ver Fig. 18.48). A distribuição do Al e Si no ortoclásio é mais ordenada (ver Fig. 12.9 e texto relacionado).

Características diagnósticas. Pode ser caracterizada com confiança somente por técnicas ópticas e de raios X. Orientação óptica e 2V diferem do ortoclásio. Microclínio e plagioclásio mostram diferentes tipos de macla.

Ocorrência. Como fenocristais (ver Fig. 19.80) em ígneas extrusivas, rochas como riolitos e traquitos. Sanidina é característica de rochas que resfriaram rapidamente a partir de uma alta temperatura inicial de erupção. A maioria das sanidinas são criptopertíticas.

Nome. Sanidina é derivada da palavra grega *sanis*, significando *tablete*, e a palavra grega *idos*, significando *aparência*, em alusão ao seu típico hábito tabular.

Série dos plagioclásios

Os plagioclásicos formam, em temperaturas elevadas, uma série completa de solução sólida desde *albita* pura (Ab), $NaAlSi_3O_8$, a pura *anortita* (An), $CaAl_2Si_2O_8$ (ver Fig. 18.54). Descontinuidades nesta série, como as mostradas pela existência da peristerita e outros intercrescimentos (ver p. 504), podem ser detectadas somente por cuidadosos estudos de microscopia eletrônica e de raios X. A nomenclatura para estas séries, baseada em seis divisões arbitrárias, é apresentada na Fig.18.47. Se os nomes das espécies não são dados, a composição é expressa por $Ab_{20}An_{80}$ por exemplo, o qual pode ser abreviado para An_{80}. A maior parte das propriedades das várias espécies nesta série varia de uma maneira uniforme com mudanças na composição química (ver Fig. 19.81). Por esta razão, as séries podem ser mais facilmente entendidas com uma descrição geral, em vez de seis descrições individuais, e se as diferenças entre os membros são indicadas. A distinção entre as formas de baixa e de alta temperatura da série pode ser feita somente por técnicas de raios X e ópticas.

* N. de R.T.: Adularescência.

FIGURA 19.80 Placa polida de basalto com fenocristais de sanidina.

ALBITA – $NaAlSi_3O_8$
ANORTITA – $CaAl_2Si_2O_8$

Cristalografia. Triclínico, $\bar{1}$. Cristais geralmente tabulares paralelos a {010}; ocasionalmente alongados em *b* (Fig. 19.82). Cristais de anortita podem ser prismáticos alongados em *c*.

Cristais frequentemente maclados de acordo com as várias leis que governam as maclas do ortoclásio, isto é *Carlsbad, Baveno* e *Manebach*. Soma-se a isto que eles quase sempre são maclados de acordo com a *lei da periclina*. A macla na albita com plano de macla {010} é geralmente polissintética e

FIGURA 19.81 Variação dos índices de refração e densidade relativa com a composição na série dos feldspatos plagioclásios.

FIGURA 19.82 Cristais de albita.

como (010) ^ (001) ≈ 86°, {001} tanto como uma face do cristal ou uma clivagem é paralelamente marcada por estrias ou sulcos (Fig. 19.83 e 10.16a). Frequentemente estas estrias são tão finas que se tornam invisíveis a olho nu, mas em algumas espécies elas são largas e facilmente visíveis. A presença de estrias na clivagem basal é uma das melhores provas que o feldspato pertence à série dos plagioclásios. Macla de perclina com *b* como eixo da macla é também polissintética. Estriamento resultante pode ser visto em {010}. Sua direção em {010} não é constante, pois varia com a composição.

Cristais bem definidos são raros. Geralmente em massas macladas e cliváveis; como grãos irregulares nas rochas ígneas.

Para a albita, $C\bar{1}$: a=8,14, b= 12,8, c=7,16 Å; α=94°20′, β = 116°34′; Å = 87°39′; Z=4. Para a anortita, $I\bar{1}$ ou $P\bar{1}$:

(b)

FIGURA 19.83 (a) Macla da albita (ver também Fig.10.16). (b) Feldspato labradorita exibindo estriamento da macla da albita no pinacoide basal (001) (Museu de Mineralogia de Harvard).

a=8,18, b= 12,88, c=14,17 Å; α=93°10′, β = 115°51′; γ = 91°13′; Z=8. *ds*(Ab-An): 4,02-4,03(7), 3,77-3,74 (5), 3,66-3,61 (6), 3,21(7)- 3,20(10), 3,18(10)-3,16(7).

Propriedades físicas. *Clivagem* {001} perfeita, {010} boa. **D** 6. **d** 2,62 na albita e 2,76 na anortita (Fig. 18.81). *Cor* incolor, branco, cinza, menos frequentemente esverdeado, amarelado, vermelho-carne. *Brilho* vítreo a nacarado. Transparente a translúcido. Um belo jogo de cores é frequentemente observado, especialmente na labradorita* (ver Estampa VIII, nº 5) e andesina. *Óptica:* albita (+); α= 1,527, β = 1,532, Å = 1,538; 2V = 74°. Anortita (−); α= 1,577, β = 1,585, Å = 1,590; 2V = 77° (ver Fig.19.81).

Composição e estrutura. Uma série de solução sólida estendendo-se de $NaAlSi_3O_8$ para $CaAl_2Si_2O_8$ em temperaturas elevadas (Fig. 18.54). Considerável K pode estar presente especialmente em direção à albita final da série (ver Figs. 18.53 e 18.56). Descontinuidades em uma escala muito fina, presentes nas séries, as quais podem ser detectadas somente por meios de óptica eletrônica e de raios X, refletem-se na ocorrência de intercrescimentos lamelares muito finos: peristerita, intercrescimentos de Bøggild e Huttenlocher (ver página 504). A estrutura da albita é triclínica ($C\bar{1}$) em temperaturas baixas a moderadas, e mostra uma distribuição Al-Si altamente ordenada; baixa albita é estruturalmente análoga com o baixo microclínio. Alta albita é também triclínica e tem uma distribuição Al-Si altamente desordenada. Em temperaturas superiores a 980°C, existe uma variedade monoclínica da albita, conhecida como monoalbita, com uma distribuição Al-Si totalmente desordenada. Anortita tem grupo espacial $P\bar{1}$ em baixas temperaturas. Em temperaturas elevadas, a estrutura da anortita inverte-se para $I\bar{1}$ (ver Fig. 18.54).

Características diagnósticas. Os plagioclásios podem ser diferenciados dos outros feldspatos pela presença de estrias da macla de albita em {001}. Eles podem ser acuradamente colocados em suas posições na série somente pela análise química quantitativa ou testes ópticos, mas eles podem ser aproximadamente diferenciados um do outro por meio da densidade relativa (ver Fig. 19.81).

Ocorrência. Os plagioclásios, como minerais formadores de rocha, são mais amplamente distribuídos e mais abundantes do que os feldspatos potássicos. Eles são encontrados em rochas ígneas, metamórficas e, mais raramente, em rochas sedimentares.

A classificação das rochas ígneas está amplamente baseada no tipo e na quantidade de feldspato presente. Como regra, diz-se que quanto maior a porcentagem de SiO_2 na rocha, menores serão os teores dos minerais de cor escura, maiores as quantidades de feldspato potássico, e mais sódico será o plagioclásio, e, ao contrário, quanto menor a porcentagem de SiO_2, maior a porcentagem de minerais escuros e mais cálcico será o plagioclásio.

Em uma sequência de cristalização ígnea, os minerais mais refratários cristalizam antes dos menos refratários. O membro final *An* da série dos plagioclásios tem um maior ponto de fusão em relação ao membro final da série *Ab* (ver Fig. 18.54). Por esta razão, plagioclásios que cristalizam precocemente do magma são geralmente mais ricos em Ca do que aqueles que cristalizam posteriormente. Zoneamento químico contínuo pode ocorrer nos fenocristais onde os centros são ricos em Ca as bordas mais ricas em Na.

Albita está incluída com ortoclásio e microclínio no que se chama feldspatos *alcalinos*, todos de ocorrência semelhante. Eles são geralmente encontrados nos granitos, sienitos, riolitos e traquitos. A albita é comum nos pegmatitos, onde pode substituir o microclínio precoce; como uma variedade tabular, *cleavelandita*. Alguma albita e oligoclásio mostram um jogo de cores opalescente e recebem o nome de *pedra-da-lua*. O nome albita é derivado da palavra latina *albus*, significando *branco*, em referência à cor do mineral.

Oligoclásio é característico de granodioritos e monzonitos. Em alguns locais, especialmente em Tvedestrand, Noruega, ele contém inclusões de hematita, as quais dão ao mineral um brilho e uma luz difusa douradas. Este feldspato é chamado de oligoclásio *aventurino*, ou *pedra-do-sol*. O nome é derivado de duas palavras gregas significando *pequeno* e *fratura*, porque acredita-se que apresente uma clivagem menos perfeita que a albita.

Andesina raramente é encontrada, exceto como grãos em andesitos e dioritos. O nome vem das Montanhas Andinas onde é o feldspato primário dos andesitos.

Labradorita é o feldspato comum em gabros e basaltos e no anortosito é o único constituinte importante. Encontrada na costa de Labrador em grandes massas cliváveis que mostram um jogo de cores que torna o mineral iridescente. O nome é derivado desta localidade. Cristais espetaculares ocorrem também em Madagascar.

Bytownita raramente é encontrada exceto como grãos em gabros. Denomina-se assim devido a Bytown, Canadá (agora a cidade de Ottawa).

Anortita é mais rara do que os plagioclásios mais sódicos. Encontrada em rochas ricas em minerais escuros e em drusas de blocos vulcânicos ejetados e em depósitos de calcários recristalizados por metamorfismo de contato. O nome vem de uma palavra grega significando *oblíquo*, pois os cristais são triclínicos.

Uso. Plagioclásios são menos utilizados do que os feldspatos potássicos. Albita, ou *espato sódico*, como é comercialmente denominado, é utilizada em cerâmicas de uma forma semelhante ao microclínio. Labradorita que apresenta um jogo de cores é polida e utilizada como pedra ornamental e gema. As variedades que mostram adularescência são lapidadas e vendidas sob o nome de *pedra-da-lua*.

Nome. O nome *plagioclásio* é derivado da palavra grega *plagios*, significando *oblíquo*, em referência ao ângulo oblíquo entre as clivagens. (Ver em "Ocorrência" os nomes das espécies específicas.)

Grupo dos feldspatoides

LEUCITA – $KAlSi_2O_6$

Cristalografia. Tetragonal; 4/*m* abaixo de 605°C. Isométrico, 4/*m*32/*m* acima 605°C. Geralmente em cristais trapezoédricos que em baixa temperatura são pseudomorfos das formas de alta temperatura (Fig. 19.84).

* N. de R.T.: Labradorescência.

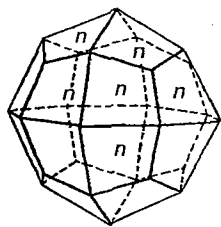



FIGURA 19.84 Leucita.

Abaixo de 605°C: $I4_1/a$; a=13,04, c=13,85 Å; Z=16. Acima de 605°C: $Ia3d$; a=13,43, Z=16. *ds*: (baixa forma *T*): 5,39(8), 3,44 (9), 2,27 (10), 2,92(7), 2,84(7).

Propriedades físicas. D $5\frac{1}{2}$. d 2,47. *Brilho* vítreo a fosco. *Cor* branca a cinza. Translúcido. *Óptica:* (+); Å = 1,508, Å = 1,509.

Composição e estrutura. A maioria das leucitas são próximas de $KAlSi_2O_6$ com K_2O 21,5%, Al_2O_3 23,5%, SiO_2 55,0%. Pequenas quantidades de Na podem substituir K. A estrutura do polimorfo de baixa temperatura é apresentada na Fig. 18.58.

Características diagnósticas. Caracterizada por sua forma trapezoédrica. A leucita é um produto de recristalização primária e geralmente apresenta-se imersa em uma matriz finamente cristalizada (ver Fig. 19.85 e Estampa VIII, nº6), enquanto a analcima é um mineral secundário preenchendo cavidades em rochas vulcânicas.

Ocorrência. Embora a leucita seja um mineral bastante raro, é abundante em certas rochas vulcânicas. Somente é encontrada nas rochas deficientes em sílica e nunca em rochas contendo quartzo. Sua ocorrência mais notável é como fenocristais nas rochas do Monte Vesúvio. Nos Estados Unidos, é encontrada nas rochas de Leucita Hills, Wyoming, e em certas rochas das Montanhas Highwood e Bear Paw, Montana. Pseudomorfos de uma mistura de nefelina, ortoclásio e analcima sobre leucita, *pseudoleucita*, são encontrados nos sienitos de Arkansas, Montana e no Brasil.

Nome. Vem da palavra grega *leukos*, significando *branco*.

Espécies semelhantes. *Polucita*, $CsAlSi_2O_6 \cdot H_2O$, isoestrutural com a leucita, é um mineral raro isométrico normalmente ocorrendo em pegmatitos, notavelmente no Lago Bernie, Manitoba.

NEFELINA – $(Na,K)AlSiO_4$

Cristalografia. Hexagonal; 6. Raramente em pequenos cristais prismáticos com base. Quase invariavelmente maciço, compacto e em grãos imersos numa matriz.

$P6_3$; a=10,01, c=8,41 Å; Z=8. *ds*: 4,18(7), 3,27 (7), 3,00 (10), 2,88(7), 2,34(6).

Propriedades físicas. *Clivagem* $[10\bar{1}0]$ distinta. **D** $5\frac{1}{2}$-6. **d** 2,60-2,65. *Brilho* vítreo em cristais límpidos. *Cor* incolor, branca ou amarelada. Na variedade maciça, cinza, esverdeado e avermelhado. Transparente a translúcido. *Óptica:* (−); ω = 1,529-1,546, ϵ = 1,526-1,542.

Composição e estrutura. A composição do membro final $NaAlSiO_4$ contém Na_2O 21,8%, Al_2O_3 35,9%, SiO_2 42,3%. A quantidade do K em nefelinas naturais pode estender-se de 3 a 12% de K_2O em peso. Uma grande lacuna de miscibilidade existe em temperaturas baixas a modera-

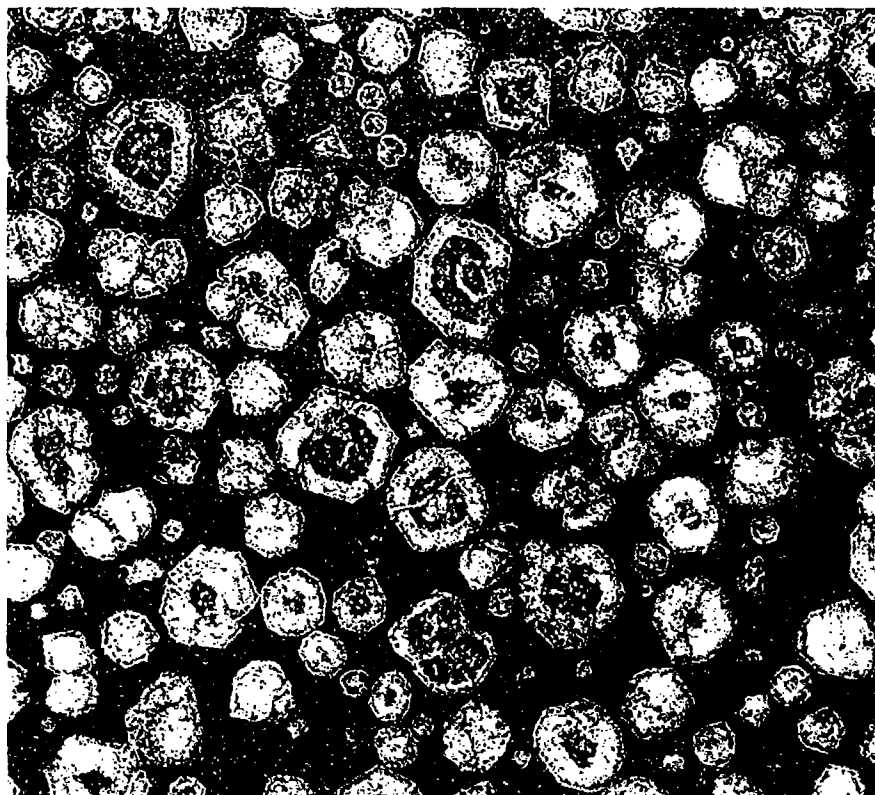



FIGURA 19.85 Estampa polida de basalto mostrando grandes fenocristais de leucita.

das entre $NaAlSiO_4$ e *kalsilita*, $KAlSiO_4$. Contudo, uma série completa de solução sólida, em temperaturas acima de aproximadamente 1000°C, existe entre os membros finais Na e K. A Fig. 19.86 ilustra a grande lacuna de miscibilidade neste sistema químico. Em função do decréscimo de temperatura, os íons Na^+ e K^+ originalmente numa solução sólida homogênea tornam-se segregados, formando exsolução de finas lamelas intercrescidas de diferentes composições. O processo de exsolução neste sistema químico é análogo àquele discutido para os feldspatos alcalinos (ver Fig. 18.50 e página 503). A estrutura da nefelina é ilustrada na Fig. 18.59 e discutida na página 506.

Características diagnósticas. Caracterizada nas variedades maciças pelo seu brilho graxo. Diferencia-se do quartzo pela dureza inferior e ausência de fratura concoidal.

Ocorrência. Nefelina é um mineral formador de rocha encontrado em rochas intrusivas e extrusivas deficientes em sílica. Cristais estão presentes nas rochas vulcânicas do Monte Vesúvio. A maior massa de rochas intrusivas com nefelina conhecida está na península Kola, Rússia, onde, localmente, nefelina, tanto maciça como em cristais, é encontrada associada com apatita. Massas extensas de rochas com nefelina são encontradas na Noruega e África do Sul. Nos Estados Unidos, nefelina, tanto maciça como em cristais, é encontrada em Lichtfield, Maine, associada com cancrinita. Encontrada próximo de Magnet Cove, Arkansas, e Beemerville, Nova Jersey. Comum nos sienitos da região de Bancroft, Ontário, Canadá, onde os pegmatitos associados contêm grandes massas de nefelina quase pura.

Uso. Nefelina livre de ferro, devido ao seu alto conteúdo de Al_2O_3, é utilizada no lugar do feldspato na indústria do vidro. A maior parte da nefelina utilizada com este propósito vem de Ontário, Canadá. Nefelina obtida como subproduto da mineração da apatita na Península de Kola, Rússia, é utilizada pelos russos em inúmeras indústrias incluindo cerâmica, couro, têxteis, madeira, borracha e petróleo.

FIGURA 19.86 Seção temperatura-composição para o encontro nefelina, $Na_3K(AlSiO_4)_4$ – kalsilita $K_4(AlSiO_4)_4$. Compare com a Fig. 18.50, que é um diagrama semelhante para o sistema do feldspato alcalino. (De Ferry, J. and J.G Blencoe. 1978. Subsolidus phase relation in the nefelina-kalsilite at 0.5, 2.0, and 5.0 Kbar. *American Mineralogist* 63: 1225-40)

Nome. *Nefelina* é derivado da palavra grega *nephele* significando *nuvem*, devido ao aspecto nebuloso que adquire quando imersa em ácido.

Espécies semelhantes. *Cancrinita*, $Na_6Ca(CO_3)(AlSiO_4)_6{\cdot}2H_2O$, é um mineral raro semelhante à nefelina em ocorrência e associações.

Sodalita – $Na_8(AlSi_4O_6Cl_2)$

Cristalografia. Isométrica; $\bar{4}3m$. Raros cristais, geralmente dodecaédricos. Geralmente maciça, em grãos englobados numa matriz.

$P\bar{4}3n$; a=8,83-8,91 Å, Z=2. *ds*: 6,33(8), 3,64 (10), 2,58 (5), 2,10(2), 1,75(3).

Propriedades físicas. *Clivagem* {011} pobre. **D**5½-6. **d** 2,15-2,3. *Brilho* vítreo. *Cor* geralmente azul, também branca, cinza, verde. Transparente a translúcido. *Óptica:* índice de refração 1,483.

Composição e estrutura. Na_2O 25,6%, Al_2O_3 31,6%, SiO_2 37,2%, Cl 7,3%. Somente pequenas substituições de K pelo Na. Na estrutura da sodalita, o arcabouço $AlSiO_4$ é unido em forma de estrutura de gaiola, cavidades cubo-octaédricas nas quais o Cl é alojado (ver Fig. 18.60).

Características diagnósticas. Geralmente identificada pela sua cor azul, e diferencia-se da lazurita pela sua ocorrência diversa e ausência de associação com pirita; ver Estampa VIII, nº7. Se a cor não é azul, um teste para cloro pode ser necessário para diferenciá-la da analcima, leucita e haüynita.

Ocorrência. A sodalita é um mineral formador de rocha relativamente raro associando-se com nefelina, cancrinita e outros feldspatoides em nefelina sienitos, traquitos, fonolitos, e assim por diante. Encontrada em cristais transparentes em rochas vulcânicas do Monte Vesúvio. A variedade maciça azul é encontrada em Bancroft, Ontário; Ice River, Colúmbia Britânica; Paquistão e Namíbia.

Uso. Pode ser usada como gema e mineral decorativo.

Nome. Assim denominada em alusão ao seu conteúdo em sódio.

Espécies semelhantes. Outros raros feldspatoides são *haüynita*, $Na_6Ca_2(AlSiO_4)_6(SO_4)_2$, e *noseana*, $Na_8(AlSiO_4)_6(SO_4)_2{\cdot}H_2O$.

Lazurita – $(Na,Ca)_8(AlSiO_4)_6(SO_4,S,Cl,OH)$

Cristalografia. Isométrica; $\bar{4}3m$. Raros cristais, geralmente dodecaedros. Geralmente maciça, compacta.

$P\bar{4}3n$; a=9,08 Å, Z=1. *ds*: 3,74(10), 2,99 (10), 2,53 (9), 1,545(9), 1,422(7).

Propriedades físicas. *Clivagem* {011} imperfeita. **D** 5-5½. **d** 2,4-2,45. *Brilho* vítreo. *Cor* azul violeta forte, azul-esverdeado. Translúcido. *Óptica:* índice de refração 150±.

Composição e estrutura. Pequenas quantidades de Rb, Cs, Sr e Ba podem substituir o Na. Há considerável variação nas quantidades de SO_4, S, OH e Cl. A lazurita é isoestrutural com a sodalita (ver Fig. 18.60 e discussão na página

506). A grande cavidade semelhante a uma gaiola na estrutura hospeda os ânions de Cl e S e os grupos aniônicos (SO_4).

Características diagnósticas. Caracterizado pela sua cor azul e a presença de pirita associada; ver Estampa VIII, nº8.

Ocorrência. Lazurita é um mineral raro, ocorrendo geralmente em calcários recristalizados como um produto de metamorfismo de contato. *Lápis-lazúli* é uma mistura de lazurita com pequenas quantidades de calcita, piroxênio e outros silicatos, e geralmente contém pequenas partículas disseminadas de pirita. O melhor lápis-lazúli vem do noroeste do Afganistão. Também encontrada no Lago Baikal, Sibéria, Rússia, e no Chile.*

Uso. Lápis-lazúli é altamente valorizada como uma pedra ornamental, para entalhes, e outros usos semelhantes (ver Estampa XI, nº5, Capítulo 20). Como pó foi antigamente denominado ultramar e era utilizado como um corante para tecidos. Atualmente o ultramar é produzido sinteticamente.

Nome. Lazurita é um sinônimo obsoleto para azurita, e o mineral é assim denominado devido a sua cor que lembra a da azurita.

Petalita – $Li(AlSi_4O_{10})$

Cristalografia. Monoclínico; 2/*m*. Cristais raros, achatados em {010} ou alongados em {100}. Geralmente maciço ou em massas foliadas e cliváveis.

*P*2/*a*; *a*=11,76, *b*= 5,14, *c*=7,62 Å; β = 112°24′; *Z*=2. *ds*: 3,73(10), 3,67 (9), 3,52 (3), 2,99(1), 2,57(2).

Propriedades físicas. *Clivagem* {001} perfeita, {201} boa. Quebradiço. **D** 6 - 6½. **d** 2,4. *Brilho* vítreo, nacarado em {001}. *Cor* incolor, branca, cinza. Na variedade maciça, cinza, esverdeado e avermelhado. Transparente a translúcido.

Óptica: (+); α = 1,505, β = 1,511, Å = 1,518; 2V = 83°; $Z = b. X \wedge a = 2°\text{-}8°, r > v$.

Composição e estrutura. LiO 4,9%, Al_2O_3 16,7%, SiO_2 78,4%. A estrutura da petalita consiste em um arcabouço de tetraedros de AlO_4 e SiO_4 que contém camadas de Si_4O_{10} unidas por tetraedros de AlO_4. O Li está numa coordenação tetraédrica com oxigênio.

Características diagnósticas. Caracterizada por seu hábito achatado. Diferencia-se do espodumênio pela sua clivagem e densidade relativa inferior.

Ocorrência. A petalita é encontrada em pegmatitos onde está associada com outros minerais portadores de lítio, tais como o espodumênio, turmalina e lepidolita. Petalita era considerado como um mineral raro até ser encontrada em abundância no pegmatito Varustrak, Suécia. Mais recentemente, foi abundantemente encontrada em Bikita, Zimbábue, e na Namíbia. Nestas localidades, associa-se com lepidolita e eucriptita, sendo extensivamente minerada.

Uso. Como um importante minério de lítio. (ver espodumênio, página 539-540). A petalita incolor pode ser usada como gema.

Nome. Provém da palavra grega *petalos*, significando *folha*, em alusão a sua clivagem.

* N. de R.T.: É considerada a pedra nacional do Chile.

Série das escapolitas

As *escapolitas* são minerais metamórficos cujas composições são sugestivas dos feldspatos. Há uma completa série de solução sólida entre a *marialita*, $3NaAlSi_3O_8 \cdot NaCl$, e a *meionita*, $3CaAl_2Si_2O_8 \cdot CaSO_4$ (ou $CaCO_3$). Quando as fórmulas são escritas desta maneira, torna-se evidente que a composição da marialita é o peso equivalente de três fórmulas da albita, $NaAlSi_3O_8$, mais o peso da fórmula de NaCl, e que a composição da meionita é o peso equivalente de três fórmulas da anortita, $CaAl_2Si_2O_8$, mais a fórmula do $CaCO_3$ ou $CaSO_4$. Neste série, há uma completa substituição de Ca por Na com a compensação de carga efetuada como nos feldspatos pela substituição concomitante de Al por Si. Há uma completa substituição do CO_3, SO_4 e Cl_2 entre eles. O nome wernerita tem sido utilizado para os membros de composição intermediária ente a marialita e a meionita.

A estrutura da escapolita consiste em um arcabouço de tetraedros de SiO_4 e AlO_4 com cavidades contendo os íons (Ca, Na) e os grupos aniônicos (CO_3, Cl_2, SO_4) (ver Fig. 19.87).

Marialita – Meionita

Cristalografia. Tetragonal; 4/*m*. Cristais geralmente são prismáticos. Formas proeminentes são os prismas {010} e {110} e bipirâmide {011}; raramente apresenta as faces da bipirâmide tetragonal *z* (Fig. 19.88). Cristais são geralmente grossos, ou com uma vaga aparência fibrosa.

*I*4/*m*; *a*=12,2, *c*=7,6 Å; *Z*=2. *a* varia levemente com a composição. *ds*: (marialita), 4,24(7), 3,78 (9), 3,44 (10), 3,03(10), 2,68(9).

Propriedades físicas. *Clivagem* {100} e {110} imperfeita, mas distinta. **D** 5-6. **d** 2,55- 2,74. A densidade relativa e os índices de refração aumentam com o aumento do conteúdo em Ca. *Brilho* vítreo em fratura fresca. *Cor* branca, cinza, verde claro; mais raramente amarelo, azulado ou avermelhado. Transparente a translúcido. *Óptica*: (−); ω = 1,55-1,60 ϵ = 1,54-1,56.

Composição e estrutura. A extensão da solução sólida entre *marialita*, $Na_4(AlSi_3O_8)_3(Cl_2,CO_3,SO_4)$, e a *meionita*, $Ca_4(Al_2Si_2O_8)_3(Cl_2,CO_3,SO_4)$, é discutida na página 577-578. A estrutura, ilustrada na Fig. 19.87, contém dois tetraedros cristalograficamente distintos, *T*1 e *T*2. Na composição da marialita, Al está confinado no tetraedro *T*2 (46% Al, 54% Si) e somente a Si ocupa as posições *T*1. Nas composições da meionita, Al está alojado em ambos os lugares tetraédricos.

Características diagnósticas. Caracterizada pela seção quadrada dos seus cristais e as quatro direções de clivagem a 45°. Quando maciça, lembra feldspato, mas tem uma aparência fibrosa característica nas superfícies de clivagem.

Ocorrência. Escapolita ocorre em xistos, gnaisses, anfibolitos e rochas da fácies granulito. Em muitos casos, é derivada da alteração do plagioclásio. Também é característica em calcários recristalizados e como mineral de metamorfismo de contato. Associada com diopsídio, anfibólio, granada, apatita, titanita e zircão.

Cristais com qualidade gemológico e cor amarela ocorrem em Madagascar. Nos Estados Unidos, é encontrada em vários lugares como Massachusetts, notavelmente em Bolton;

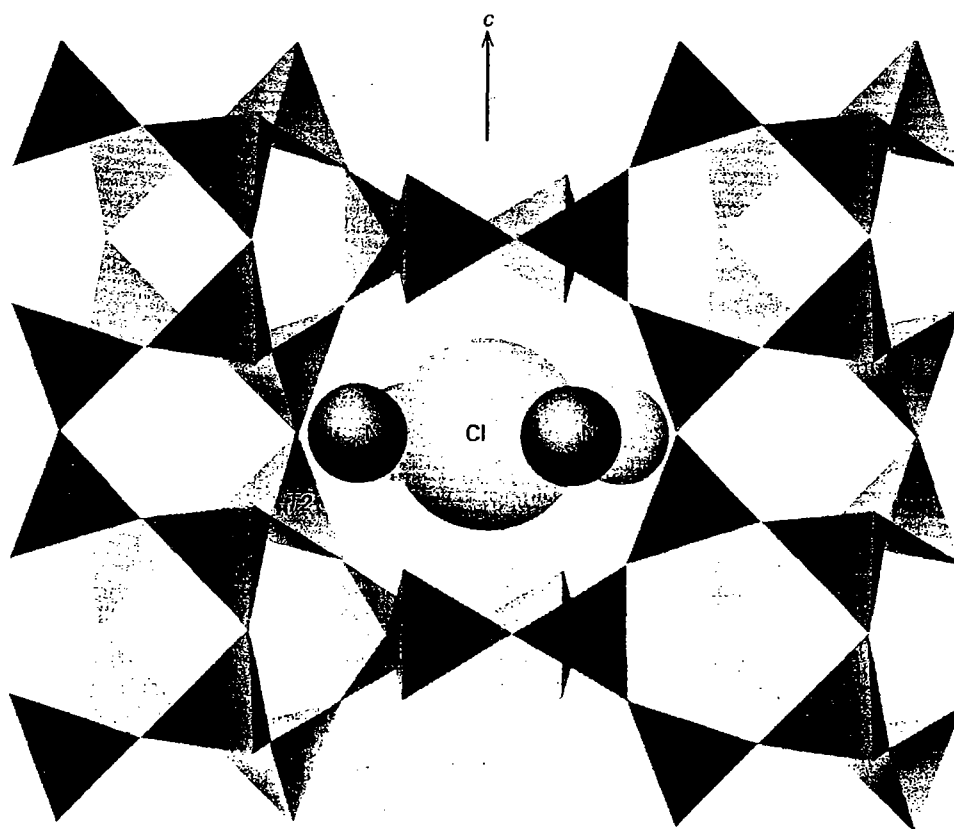



FIGURA 19.87 A estrutura da escapolita projetada em {100}. (Conforme Papike, J. J. and M. Cameron, 1976. Crystal chemistry of silicate minerals of geophysical interest. *Reviews of Geophysical and Space Physics* 14:75.)

e nos condados de Orange, Lewis e St. Lawrence, Nova York. Também observada em vários pontos de Ontário, Canadá.

Uso. Cristais incolores podem ser lapidados para uso como gemas.

Nome. Vem da palavra grega *skapos*, significando haste em alusão ao hábito prismático dos cristais.

Analcima – $NaAlSi_2O_6 \cdot H_2O$[1]

IV

Cristalografia Isométrico; $4/m\bar{3}2/m$. Geralmente em trapezoedros (Fig. 19.89a e 19.90) Cubos com truncações trapezoédricas também são conhecidos (Fig. 19.89b). Geralmente em cristais, também granular maciça.

Ia3d; *a*= 13,71 Å; *Z*= 16. *ds*: 5,61(8), 4,85(4), 3,43(10), 2,93(7), 2,51(5).

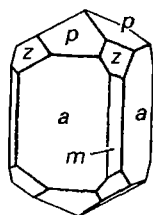



FIGURA 19.88 Escapolita.

[1] A analcima pode ser classificada como membro do grupo das zeólitas; contudo, sua estrutura, sua química e sua ocorrência são muito similares às dos felspatoides.

Propriedades físicas. **D** 5-5 ½. **d** 2,27. *Brilho* vítreo. *Cor* incolor ou branca. Transparente a translúcida. *Óptica* índice de refração 1,48-1,49.

Composição e estrutura. A composição química da maioria das analcimas é regularmente constante, com pequenas quantidades de K e de Ca substituindo o Na, também alguma substituição de Al por Si. $NaAlSi_2O_6 \cdot H_2O$ contém Na_2O 14,1%, Al_2O_3 23,2%, SiO_2 54,5%, H_2O 8,2%. A estrutura é feita de um arcabouço de tetraedros de AlO_4 e SiO_4 com anéis tetraédricos com quatro e seis membros. Este arcabouço contém canais contínuos ao longo dos eixos da estrutura, os quais são ocupados por moléculas de H_2O. O Na em coordenação octaédrica é alojado em vazios um tanto menores presentes na estrutura.

Características diagnósticas. Geralmente reconhecida pelos seus cristais que crescem livremente e brilho vítreo. Cristais lembram leucita, mas esta está sempre englobada na matriz rochosa.

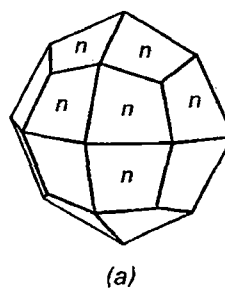
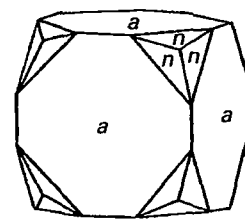



FIGURA 19.89 Cristais de analcima

FIGURA 19.90 Analcima de Ísquia, Itália. Fotografia ao Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). (De Gottardi, G. and E. Galli, 1985, *Natural Zeolites*. Springer-Verlag, New York, com autorização).

Ocorrência. A analcima ocorre como mineral primário em algumas rochas ígneas, mas mais comumente como um produto de ação hidrotermal preenchendo cavidades basálticas. É um constituinte primário dos analcimabasaltos e pode ocorrer em rochas alcalinas, como egirina-analcima-nefelinas sienitos. É também encontrada em vesículas de rochas ígneas em associação com prehnita, calcita e zeólitas. Belos cristais são encontrados nas ilhas Cyclopean, próximo da Sicília; em Val di Fassa e no Seiser Alpe, Trentino, Itália; em Vitória, Austrália; e nas ilhas Kerguelen no Oceano Índico. Nos Estados Unidos, é encontrada em Bergen Hill, Nova Jersey; e no distrito cuprífero do Lago Superior; e na Table Mountain, próximo de Golden, Colorado. Também encontrada no Cabo Blomidon, Nova Escócia.

Nome. Derivado da palavra grega *analkidos*, significando *fraco*, em alusão a sua fraca propriedade elétrica quando aquecida ou atritada.

Grupo das zeólitas

O número de zeólitas de ocorrência natural é de 60, e aqui somente quatro espécies serão descritas em detalhe. Estas são: *natrolita*, com hábito fibroso; *cabazita*, com um hábito equidimensional; *heulandita* e *estilbita*, com clivagem e hábito achatado.

Natrolita – $Na_2Al_2Si_3O_{10} \cdot 2H_2O$

Cristalografia. Ortorrômbico; *mm*2. Prismático, frequentemente acicular com a zona prismática verticalmente estriada. Geralmente em cristais radialmente agrupados (Fig. 19.91); também fibroso, maciço, granular ou compacto.

*Fdd*2; a=18,29, b= 18,64, c=6,59 Å; Z=8. *ds*: 6,6(9), 5,89 (8), 3,19 (9), 2,86(10), 2,42(6).

Propriedades físicas. *Clivagem* {110} perfeita. **D** 5 – $5\frac{1}{2}$. **d** 2,25. *Brilho* vítreo. *Cor* incolor ou branca, raramente com tons amarelos a vermelhos. Transparente a translúcido. *Óptica:* (+); α = 1,480, β = 1,482, Å = 1,493; 2V = 63°; X= a; Y = b; $r > v$.

Composição e estrutura. Na_2O 16,3%, Al_2O_3 26,8%, SiO_2 47,4%, H_2O_9 9,5%. Algum K e Ca podem substituir Na. Natrolita é um mineral do grupo das zeólitas fibrosas. Sua estrutura consiste em um arcabouço de Si-Al-O no qual cadeias paralelas ao eixo *c* são proeminentes (ver Fig. 18.61). As cadeias são lateralmente unidas pelo compartilhamento de alguns oxigênios de tetraedros opostos. Na é coordenado entre as cadeias de seis oxigênios, quatro dos quais são do tetraedro e dois dos quais são de moléculas de água. A perfeita clivagem {110} na natrolita é devido ao número relativamente pequeno de ligações entre as cadeias quando comparado com o grande número de ligações dentro da estrutura semelhante a uma cadeia.

Características diagnósticas. Cores claras e hábito geralmente fibroso.

Ocorrência. A natrolita é caracteristicamente encontrada preenchendo cavidades no basalto associada com outras zeólitas e calcita. Localidades notáveis são Ústí nad Labém

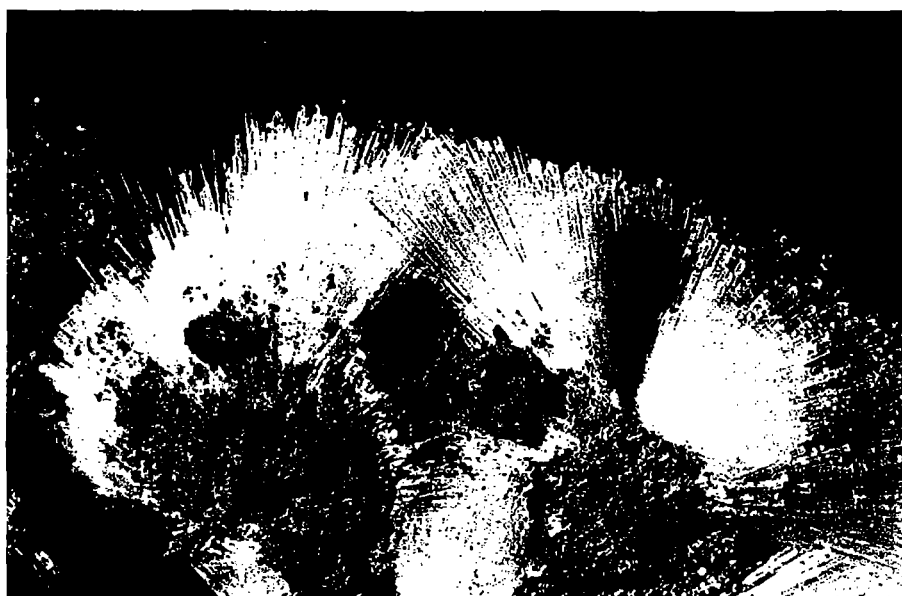



FIGURA 19.91 Natrolita de Altavilla, Vicenza, Itália. (De Gottardi, G. and E. Galli, 1985, *Natural Zeolites*. Springer-Verlag, New York, com autorização).

QUADRO 19.6 As zeólitas e suas muitas e excepcionais propriedades

Há uma discussão considerável das várias propriedades comportamentais das zeólitas no Capítulo 18, páginas 501 a 511. O foco aqui está em algumas das suas aplicações comerciais complementares. Aproximadamente 60 zeólitas naturais* foram identificadas, e mais de 100 zeólitas foram sintetizadas (ver Holmes, D. A. 1994. Zeolites. *Industrial minerals and rocks*, 6ª ed. Editado por D. C. Carr (editor senior). Society for Mining, Metalurgy, and Exploration, Inc., Littleton, Colorado).

As zeólitas são caracterizadas pelas seguintes propriedades (conforme Holmes):

- Alto grau de hidratação
- Baixa densidade e grande volume de vazios quando hidratada
- Estabilidade da estrutura cristalina de muitas espécies quando hidratadas
- Propriedades de trocas de cátions
- Canais uniformes e de dimensões moleculares nos cristais desidratados.
- Capacidade para absorver gases e vapores.
- Propriedades catalíticas

O potencial da utilização comercial inclui centenas de possibilidades de aplicações. Os principais usos são os seguintes:

- Remoção do íon amônio em tratamento de esgotos, aquacultura
- Controle de odores
- Remoção de íons de metais pesados dos resíduos nucleares, da mineração, e industriais
- Aplicações na agricultura, tais como condicionadores de solos e suplemento na alimentação de animais

As propriedades físicas e químicas das zeólitas sintéticas podem ser encomendadas para servir para as aplicações mais necessárias, e elas são mais uniformes na qualidade do que suas respectivas equivalentes naturais. Contudo, zeólitas naturais são geralmente de custo muito mais baixo do que os produtos de zeólitas sintéticas. Muita pesquisa em curso na síntese das zeólitas está focada na produção das zeólitas com estruturas com poros de grande diâmetro e "cage sizes". O diâmetro dos poros nas zeólitas são tipicamente menores do que 10 Å. Zeólitas sintéticas com anéis muito grandes têm sido recentemente produzidas (exemplos de várias destas gaiolas são mostradas no diagrama da estrutura de erionita).

Uma zeólita natural excepcionalmente fibrosa, a erionita, com fórmula $Na_6K_2(Al_8Si_{28}O_{72})\cdot 25H_2O$, tem sido identificada como especialmente nociva à saúde na região da cidade de Karain, Turquia. A geologia da área consiste em depósitos recentes de cinza vulcânica (tufos) que são facilmente retirados com ferramentas para produção de blocos para construções. Estes materias de construção representam a alteração do tufo vulcânico original pela água do subsolo para produzir material relativamente inconsolidado consistindo em montmorillonita e em erionita. As agulhas de erionita na geologia local e nas pedras de construção têm sido identificadas como a causa de muitos casos de mesotelioma maligno (um tumor fatal a partir das celas mesoteliais na pleura) nessa região.

Visão do arcabouço estrutural da erionita. As linhas conectam somente as posições do Si e do Al; átomos de oxigênio e cátions não são mostrados. (De Kokotailo, G. T., K. S. Sawru, and S. L. Lawton. 1972. Direct Observation of stacking faults in the zeolite erionite. American Mineralogist 57: 439-44).

* N. de R. T.: Em 2007, já eram 80.

(Aussig), República Tcheca; Puy-de-Dôme, França; e Val di Fassa, Trentino, Itália. Nos Estados Unidos, é encontrada em vários lugares da Nova Escócia.

Nome. Da palavra latina *natrium*, significando *sódio*, em referência a sua composição.

Espécies semelhantes. *Escolecita*, $CaAl_2Si_3O_{10}\cdot 3H_2O$, é outra zeólita fibrosa, semelhante em estrutura a natrolita, mas com simetria monoclínica.

Cabazita – $Ca_2Al_2Si_4O_{12}\cdot 6H_2O$

Cristalografia. Hexagonal, $\bar{3}2/m$ ou triclínica, $\bar{1}$. Geralmente em cristais romboédricos, $\{10\bar{1}1\}$, com ângulos aproximadamente cúbicos. Pode exibir diversos romboedros diferentes (Fig. 19.92). Geralmente em maclas de penetração.

$R\bar{3}m$ ou $P\bar{1}$; a=9,41, b= 9,42, c=9,42 Å; α = 94°11′, β= 94°16′, Å = 94°21′; Z = 6. *ds*: 9,35(5), 5,03 (3), 4,33 (7), 3,87 (3), 2,925 (10).

Propriedades físicas. *Clivagem* {10$\bar{1}$1} pobre. **D** 4-5. **d** 2,05-2,15. *Brilho* vítreo. *Cor* branca, amarela, rosa, vermelha. Transparente a translúcido. *Óptica:* (+) ou (-); α = 1,4848, β = 1,4852, Å = 1,4858; 2V ~ 70°.

Composição e estrutura. A composição ideal é $Ca_2Al_2Si_4O_{12}\cdot 6H_2O$, mas há considerável substituição de Ca pelo Na e K, bem como (Na,K)Si por CaAl. A estrutura da cabazita consiste em um arcabouço Al-Si-O com grandes aberturas semelhantes a gaiolas unidas por anéis de tetraedros (ver Fig. 18.62). As gaiolas são interconectadas por canais que permitem a difusão das moléculas através da estrutura de tamanho comparável ao diâmetro (3,9Å) dos canais. Argônio (3,84 Å) é rapidamente absorvido pela estrutura da chabazita, mas isobutano (5,6 Å em diâmetro) não pode entrar na estrutura. Desta forma, a cabazita pode atuar como peneira molecular (ver Fig. 18.64).

Características diagnósticas. Geralmente reconhecida pelos seus cristais de aparência romboédrica (Fig. 19.93), e diferencia-se da calcita pela sua clivagem mais pobre e ausência de efervescência no HCl.

Ocorrência. A cabazita é encontrada, geralmente com outras zeólitas, forrando cavidades em basaltos. Localidades notáveis são as ilhas Faroe; the Giant's Causeway, Irlanda: Ústi nad Lábem (Aussig), República Tcheca; Seiser Alpe, Trentino, Itália; Oberstein, Alemanha; e Poona, Índia. Nos Estados Unidos, é encontrada em West Paterson, Nova Jersey, e Goble Station, Oregon. Também encontrada na Nova Escócia e lá conhecida como *acadialita*.

Nome. Cabazita é derivada de uma palavra grega que era o nome antigo de uma *pedra*.

FIGURA 19.93 Cabazita em cavidade de basalto. Paterson, Nova Jersey (Museu de Mineralogia de Harvard).

Heulandita – $(Ca_{0,5}, Na,K)_9(Al_9Si_{27}O_{72})\cdot \sim 24H_2O$

Cristalografia. Monoclínica; 2/*m*, mas os cristais frequentemente simulam simetria ortorrômbica (Figs. 19.94 e 19.95); frequentemente romboidal com [010] proeminente.

C2/m; *a*=17,71, *b*= 17,94, *c*=7,46 Å; β= 116°20′; *Z* = 4. *ds*: 8,9(7), 5,10 (4), 3,97 (10), 3,42 (5), 2,97 (7).

Propriedades físicas. *Clivagem* {010} perfeita. **D** 3½ -4. **d** 2,18-2,2. *Brilho* vítreo, nacarado em {010}. *Cor* incolor, branco, amarelo, vermelho. Transparente a translúcido. *Óptica:* (+); α = 1,482, β = 1,485, Å = 1,489; 2V = 50°; *X*= *b*. *Y*∧ *c*= 35°. *r* > *v*.

Composição e estrutura. Há considerável variação na relação Si/Al com variação concomitante nas proporções de Ca, Na e K. A estrutura da heulandita consiste em um arcabouço Si-Al-O muito aberto no qual dois terços do tetraedro $(Si,Al)O_4$ estão unidos para formar redes de anéis de seis membros paralelos a {010}; isto é responsável pela clivagem perfeita {010}. O arcabouço contem muitos conjuntos de canais que alojam moléculas de água bem como Ca.

Características diagnósticas. Caracterizada pela sua forma cristalina e uma perfeita direção de clivagem com brilho nacarado.

Ocorrência. A heulandita é geralmente encontrada em cavidades de rochas ígneas básicas associada com outras zeólitas e calcita. Encontrada em excepcional qualidade na Islândia; nas ilhas Faeroe; Andreasberg, Harz Mountain, Alemanha; Tirol, Áustria; e Índia, próximo Bombaim. Nos Estados Unidos, é encontrada na Nova Escócia.

Nome. Em homenagem ao colecionador inglês de minerais, H. Heuland.

Estilbita – $(Na,K, Ca_{0,5})_9(Al_9Si_{27}O_{72})\cdot 28H_2O$ IV

Cristalografia. Monoclínica; 2/*m*. Cristais geralmente tabulares em {010} ou em agregados semelhantes a feixes (Figs. 19,96, 19,97 e Estampa VIII, nº9). Eles podem também formar maclas de penetração semelhantes a cruzes.

C2/m; *a*=13,61, *b*= 18,24, *c*=11,27 Å; β= 127°51′; *Z* = 4. *ds*: 9,1(9), 4,68 (7), 4,08 (10), 3,41 (5), 3,03 (7).

Propriedades físicas. *Clivagem* {010} perfeita. **D** 3½-4. **d** 2,1-2,2. *Brilho* vítreo, nacarado em {010}. *Cor* branco, mais raramente amarelo, marrom e vermelho. Translúcido.

FIGURA 19.92 Cabazita.

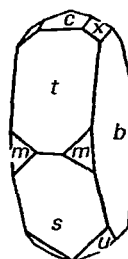



FIGURA 19.94 Heulandita.

FIGURA 19.95 Heulandita de Val di Fassa, Itália. (De Gottardi, G. e E. Galli, 1985, *Natural Zeolites*. Springer-Verlag, New York, com autorização).

Óptica: (−); $\alpha = 1{,}494$, $\beta = 1{,}498$, Å $= 1{,}500$; $2V = 33°$; $Y = b$. $X \wedge a = 5°$.

Composição e estrutura. Na e K geralmente estão presentes, substituindo o Ca por meio do mecanismo de substituição acoplada $Na^{+}Si^{+4} \rightleftarrows Ca^{+2}Al^{+3}$ e $(Na,K)^{+}Al^{+3} \rightleftarrows Si^{+4}$. A estrutura da estilbita é semelhante àquela da heulandita com camadas de tetraedros com $(Si,Al)O_4$ em seis membros paralelos a {010}. Isto contribui para o hábito tabular e a excelente clivagem {010}.

Características diagnósticas. Caracterizada principalmente por sua clivagem, brilho nacarado na face da clivagem, e comuns grupos de cristais semelhantes a feixes.

Ocorrência. Estilbita é encontrada em cavidades nos basaltos e rochas relacionadas associada com outras zeólitas e calcita. Localidades notáveis são Poona, Índia; ilha de Skye; ilhas Faeroe; Kilpatrick, Escócia; e Islândia. Nos Estados Unidos, é encontrada ao noroeste de Nova Jersey. Também encontrada na Nova Escócia.

Nome. Derivado da palavra grega *stilbo*, significando *brilho*, em referência ao seu brilho nacarado.

FIGURA 19.96 Estilbita.

FIGURA 19.97 Estilbita. Jewel Tunnel, Bombaim, Índia (Museu de Mineralogia de Harvard).

Espécies semelhantes. Outras zeólitas de menor importância do que aquelas descritas são:

Phillipsita, $(K,Ca_{0,5},Na)_9(Al_9Si_{27}O_{72})\cdot\sim 24H_2O$, monoclínico

Harmotomo, $Ba_2(Na,K,Ca_{0,5})(Al_5Si_{11}O_{32})\cdot 12H_2O$, monoclínico

Gmelita, $Na_{7,5}(Al_{7,5}Si_{16,5}O_{48})\cdot 21{,}5H_2O$, hexagonal

Laumontita, $Ca_2(Al_8Si_{16}O_{48})\cdot 18H_2O$, monoclínico

Escolecita, $Ca(Al_2Si_3O_{10})\cdot 3H_2O$, monoclínio

Thompsonita, $NaCa_2(Al_5Si_5O_{20})\cdot 6H_2O$, ortorrômbico. Um tipo maciço, compacto utilizado como gema. Quando polida, "olhos" vermelhos, amarelos ou verdes são observados na superfície arredondada.

Referências e leituras adicionais

Além destas referências, ver referências do Capítulo 18.

Abelson, P. H. 1990. The asbestos removal fiasco (editorial). *Science* 247: 1017.

Carr, D. (ed.). *Industrial minerals and rocks*. 1994. 6th ed. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc., Littleton, Colorado.

Champness, P. E., G. Cliff, and G. W. Lorimer. 1976. The identification of asbestos. *Journal of Microscopy* 108: 231–49.

Darragh, P. J., A. J. Gaskin, and J. V. Sanders. 1976. Opals. *Scientific American* 234, 4: 84–95.

Deer, W. A., R. A. Howie, and J. Zussman. 1962 and 1963. *Rockforming minerals*, v. 1–4. Wiley, New York.

———. 1978. *Single-chain silicates*, v. 2A. 1982, *Orthosilicates*, v. 1A; 1986; *Disilicates and ring silicates* v. 1B; *Double-chain silicates*, v. 2B. For vols.

2A, 1A, and 1B. Wiley, New York. For vol. 2B, London: The Geological Society.

———. 1992. *An introduction to the rock-forming minerals.* 2nd ed. Wiley, New York.

Dutrow, B. L., M. J. Holdaway and R. W. Hinton. 1986. Lithium in staurolite and its petrologic significance. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 94: 496–506.

Feldspar mineralogy. 1983. *Reviews in Mineralogy* 2. Mineralogical Society of America, Washington, D.C.

Frondel, C. 1962. *The system of mineralogy* 3. Silica Minerals. Wiley, New York.

Gottardi, G., and E. Galli. *Natural zeolites*. Springer-Verlag, New York.

Grim, R. E. 1968. *Clay mineralogy*. 2nd ed. McGraw-Hill, New York.

Guthrie, G. D. Jr. 1992. Biological effects of inhaled minerals. *American Mineralogist*. 77: 225–43.

Hawthorne, F. C., L. Ungaretti, R. Oberti, F. Caucia, and A. Callegari. 1993. The crystal chemistry of staurolite. I. Crystal structure and site populations. *The Canadian Mineralogist* 31: 551–82.

———. 1993. The crystal chemistry of staurolite. II. Order-disorder and the monoclinic orthorhombic phase transition. *The Canadian Mineralogist* 31: 583–595.

Heaney, P., and D. M. Fisher. 2003. New interpretation of the origin of tiger's eye. *Geology* 31: 323–26.

Holdaway, M. J., B. L. Dutrow, and P. Shore. 1986. A model for the crystal chemistry of staurolite. *American Mineralogist* 71: 1142–59.

Hume, L. Ann, and J. D. Rimstidt. 1992. The biodurability of chrysotile asbestos. *American Mineralogist* 77: 1125–28.

Klein, C., 1993, Rocks, minerals, and a dusty world, in *Health Effects of Mineral Dust*, G. D. Guthrie and B. T. Mossman, Eds. *Reviews in Mineralogy* 28, Mineralogical Society of America, Washington, D.C.

Mandarino, J. H., and M. E. Back. 2004. *Fleischer's glossary of mineral species 2004*. The Mineralogical Record, Inc., Tucson.

Moore, D. M., and R. C. Reynolds, Jr. 1997. *X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals*. 2nd ed. Oxford University Press, Oxford.

Morimoto, N., J. Fabries, A. K. Ferguson, I. V. Ginzburg, M. Ross, F. A. Siefert, J. Zussman, K. Aoki, and G. Gottardi. 1988. Nomenclature of pyroxenes. *American Mineralogist*: 73: 1123–1133.

Mossman, B. T., J. Bignon, J. Corn, A. Seaton, and J. B. L. Gee. 1990. Asbestos: Scientific developments and implications for public policy. *Science*: 247: 294–301.

Mossman, B. T., and J. B. L. Gee. 1989. Asbestos-related diseases. *New England Journal of Medicine*: 320: 1721–29.

Natural Zeolites: Occurrence, properties, applications. 2001. D. L. Bish and D. W. Ming, eds. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 45. Mineralogical Society of America, Washington, D.C.

Nesse, W. D. 1991. *Introduction to optical mineralogy*. 2nd ed. Oxford University Press, New York.

Nolan, R. P., A. M. Langer, M. Ross, F. J. Wicks, and R. F. Martin (eds.). 2001. The health effects of chrysotile asbestos. Contribution of science to risk-management decisions. *The Canadian Mineralogist*, Special Publication 5. Mineralogical Society of Canada, Ottawa.

Pyroxenes. 1980. *Reviews in Mineralogy* 7. Mineralogical Society of America, Washington, D.C.

Ross, M. 1981. The geologic occurrences and health hazards of amphiboles and serpentine asbestos, in *Amphiboles*, Reviews in Mineralogy 9: 279–325.

———. 1984. A survey of asbestos related disease in trades and mining occupations and in factory and mining communities as a means of predicting health risks of nonoccupational exposure to fibrous minerals. *American Society for Testing and Materials*, Special Publication nº 834: 51–104.

———. 1998. The health effects of mineral dusts. *The Environmental Geochemistry in Mineral Deposits*, G. S. Plumlee and M. J. Logsdon (eds.) *Reviews in Economic Geology*, v. 6A, Society of Economic Geologists, Inc., Littleton, Colorado, 339–56.

Ross, M. and R. P. Nolan. 2003. History of asbestos discovery and use and asbestos-related disease in context with the occurrence of asbestos within ophiolite complexes. *Geological Society America Special Paper* 233: 447–70.

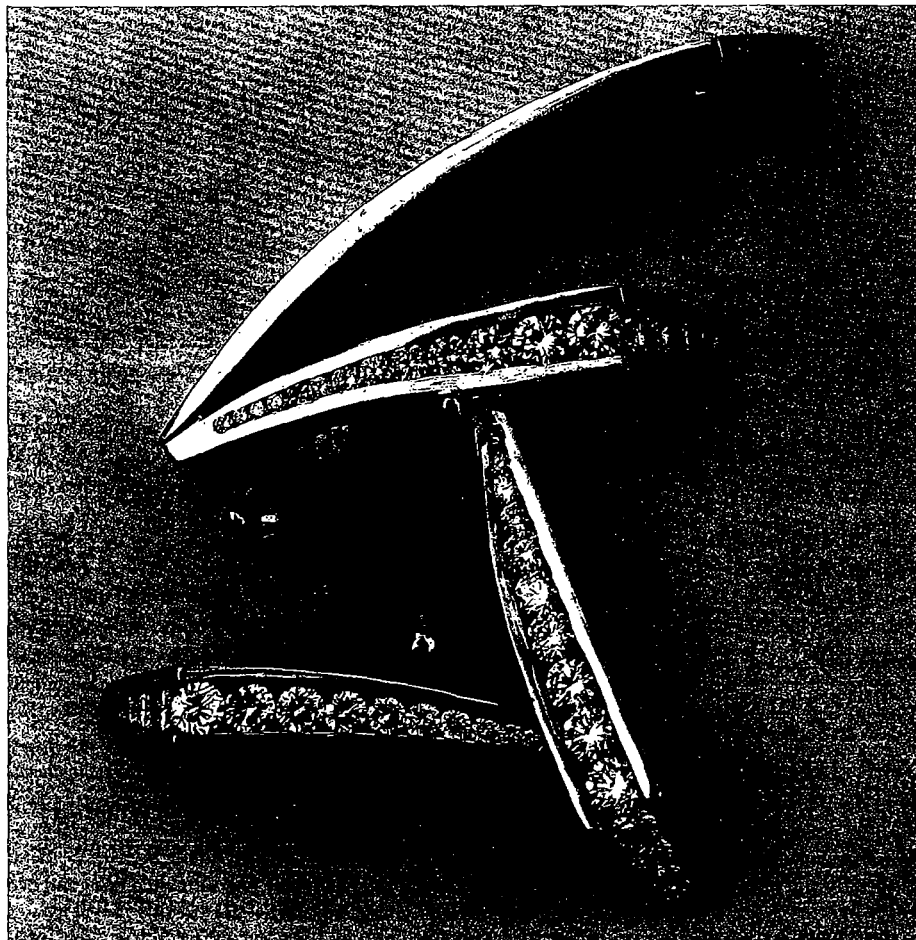
Ross, M., R. A. Kuntze, and R. A. Clifton. 1984. A definition of asbestos. *American Society of Testing and Materials*, Special Technical Publication 834: 139–47.

Werner, Andres, M. Hochella, G. Guthrie et al. 1995. Asbestiform riebeckite (crocidolite) dissolution in the presence of Fe chelators: Implications for mineral-induced disease. *American Mineralogist*. 80: 1093–1103.

Wildavsky, A., and D. Schulte. 1995. No runs, no hits, all errors: the asbestos and alar scares. *But is it true? A citizen's guide to environmental health and safety issues*. A. Wildavsky (ed.). Harvard University Press, Cambridge. 185–201.

Wilde, S. A., J. W. Valley, W. H. Peck, and C. M. Graham. 2001. Evidence from detrital zircons for the existence of continental crust and oceans on the Earth 4.4 Gyr ago. *Nature* 409: 175–78.

CAPÍTULO

20 Minerais Gemológicos

Pingente de estilo moderno em ouro (18 K; K=quilate) contendo uma turmalina azul-esverdeada de 7,7 quilates, * *com lapidação fantasia, e um total de 2,2 quilates de diamante com lapidação brilhante (Desenhada por Gordon Aatlo, San Carlos, Califórnia; fotografia, cortesia de B. Dutrow).*

Uma vez que a maioria das gemas são minerais, um pequeno capítulo é dedicado à gemologia, a ciência que estuda os minerais gemológicos. No mercado de gemas norte-americano, o uso do termo *gema* é legalmente restrito às pedras naturais.**

Os minerais gemológicos sempre foram usados com fascínio pela humanidade. Reverenciadas há séculos, as gemas e as joias eram utilizadas principalmente pelas classes governantes. Hoje em dia, no entanto, praticamente a maioria das pessoas possui alguma gema como parte integrante de suas joias. Essa gema pode ser desde uma pedra de baixo valor, como o quartzo, até uma de mais alto valor, como o diamante.

Neste capítulo são introduzidos alguns novos conceitos e técnicas, mas trabalha-se principalmente com assuntos já tratados nos capítulos anteriores. Após a leitura deste capítulo, você será um cliente mais bem informado ao entrar em uma joalheria.

Definição de **gema**:

> Gema é um mineral que, ao ser lapidado, possui beleza suficiente para ser utilizado em joias ou como adorno pessoal.

Apesar de a beleza ser um requisito fundamental, as gemas mais apreciadas e mais valorizadas devem ser também *raras* e *duráveis*. O termo *gema* inclui também alguns materiais orgânicos, como pérola, âmbar, coral e azeviche, que, apesar de produtos naturais, não são classificados como minerais. Esses materiais serão omitidos no desenvolvimento deste capítulo. A razão de se utilizar o termo *gema* somente para minerais naturais é para diferenciá-los de seus substitutos sintéticos; no entanto, apesar da existência de normas legais, estes materiais são frequentemente denominados de *gemas sintéticas*. No estu-

* N. de R.T.: A palavra *quilate* tem, em gemologia, dois significados bem diferentes. Pode traduzir a porcentagem de metal nobre em uma liga, caso em que tem o símbolo *K* e 24 quilates correspondem a 100% de metal nobre (ouro, no caso), com 25% de outros metais. Pode também traduzir a massa de uma gema, caso em que quilate tem o símbolo *ct* (de *carat*) e equivale a 200 miligramas. Ouro 18 quilates (18 K) é uma liga com 75% de ouro e 25% de outros metais. Turmalina com 7,7 quilates (7,7 ct) tem 15.400 miligramas ou 15,4 gramas.

** N. de R.T.: Esse é também o entendimento da ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas), em sua norma NBR 10630. Se a gema não for natural, será uma *gema artificial*, *gema reconstituída*, *gema sintética*, *gema composta*, etc., e não *gema* apenas.

do de gemas, os materiais sintéticos são importantes, porque uma das maiores dificuldades enfrentadas pelos gemólogos atualmente é reconhecer se uma pedra é natural ou sintética. Esse reconhecimento é importante, pois uma gema natural rara pode ter um valor comercial algumas centenas de vezes superior ao valor da pedra sintética correspondente. É importante também identificar se a cor de uma gema é natural ou se foi induzida artificialmente. Assim, neste capítulo discute-se como são fabricadas as gemas sintéticas, como elas podem ser distinguidas das gemas naturais que substituem e como a cor de algumas gemas pode ser intensificada ou modificada.

TABELA 20.1 Minerais gemológicos

ELEMENTOS	TUNGSTATOS	Axinita
NATIVOS	Scheelita	**Berilo**
Diamante	FOSFATOS	Cordierita
SULFETOS	Berilonita	**Turmalina**
Esfalerita	Apatita	Enstatita-
Pirita	Ambligonita	hiperstênio
ÓXIDOS	Brasilianita	Diopsídio
Zincita	**Turquesa**	**Jadeíta** (Jade)
Coríndon	Variscita	Espodumênio
Hematita	SILICATOS	Rodonita
Rutilo	Fenaquita	**Tremolita-actinolita**
Anatásio	Willemita	(jade a nefrita)
Cassiteria	**Olivina**	Serpentina
Espinélio	**Granada**	Talco
Gahnita	**Zircão**	Prehnita
Crisoberilo	Euclásio	Crisocola
HALOGENETOS	Andaluzita	Dioptásio
Fluorita	Sillimanita	**Quartzo**
CARBONATOS	Cianita	**Opala**
Calcita	**Topázio**	Feldspato
Rodocrosita	Estaurolita	Danburita
Smithsonita	Datolita	Sodalita
Aragonita	Titanita	Lazurita
Malaquita	Benitoíta	Petalita
Azurita	Zoisita	Escapolita
SULFATOS	Epídoto	
Gipsita	Vesuvianita	

Fotografias coloridas de muitos destes minerais e gemas lapidadas deles são apresentadas nas Estampas IX-XII.

Minerais gemológicos

O número de minerais utilizados como gema é limitado, devido às características especiais que eles precisam possuir para serem empregados com esse fim. Das cerca de 4.200 espécies minerais conhecidas, aproximadamente 70 espécies apresentam as características necessárias para serem utilizadas como gemas*, e dessas, em torno de 15 espécies podem ser considerados minerais gemológicos importantes.

Os Capítulos 15 a 19, que tratam da descrição sistemática dos minerais, incluem todos aqueles geralmente utilizados como gemas, bem como outros minerais que são lapidados com menos frequência. A Tabela 20.1 apresenta uma lista desses minerais, separados por grupos químicos, com os nomes das espécies mais comuns em negrito. Essa lista, no entanto, não é completa, pois outros minerais mais raros ocasionalmente podem ser utilizados como gemas. A lista inclui também alguns minerais frequentemente utilizados em esculturas ou gravuras, como objetos de ornamentação, já que os gemólogos muitas vezes precisam identificar esses materiais.

Qualidades de uma gema

Dentre as várias características de uma gema, a beleza é a mais importante. Os fatores que contribuem para a sua beleza são cor, brilho e transparência, além da luminosidade e do fogo, características adquiridas ou realçadas pela lapidação. A maioria das gemas possuem duas ou mais dessas propriedades, mas em pedras opacas, como a turquesa, a cor passa a ser seu principal atributo de beleza. Já a característica especial da opala, responsável por sua especial beleza, é seu colorido intenso, conhecido como jogo de cores, produzido pela difração da luz no seu interior e que provoca reflexos internos das diferentes cores espectrais.

Como a maioria dos materiais gemológicos é utilizada como adorno pessoal, eles devem ser resistentes a arranhões e à abrasão, que podem diminuir seu brilho e beleza. Dessa forma, a durabilidade de um mineral gemológico, que depende da sua dureza e tenacidade, é a sua segunda qualidade mais importante. De uma maneira geral, a dureza mínima exigida de um mineral gemológico para torná-lo suficientemente resistente à abrasão é a de valor 7, que corresponde à dureza do quartzo. Somente 10 ou 12 gemas possuem essa característica, mas materiais de dureza inferior, quando lapidados, podem manter seu brilho e beleza por muitos anos, desde que utilizados com certos cuidados. Isto não quer dizer que as gemas de dureza alta não devem ser tratadas com cuidado, pois elas podem ter uma tenacidade baixa e por isso fraturar, ou clivar com relativa facilidade. Alguns minerais com dureza inferior a 7, como o jade a nefrita, por exemplo, têm tenacidade alta e por isso são muito mais resistentes a choques ou à pressão do que o diamante.

Somados a essas duas propriedades – beleza e durabilidade – outros fatores podem influenciar na maior procura por uma gema. O primeiro deles é a *raridade*, uma característica das gemas mais apreciadas como diamante, esmeralda, rubi e safira. De uma maneira geral, quanto mais raras as gemas, maior será seu valor no comércio. Se novas descobertas tornam a oferta de uma dessas gemas mais abundante no mercado, seu valor decai e ela perde seu *status* de material raro e muito procurado. A maior ou menor procura por uma determinada gema é também influenciada pela *moda*. Cita-se como exemplo o piropo, uma variedade vermelha de granada, cujo uso era moda no século XIX, mas que nos dias de hoje tem uma procura muito pequena. Um último fator que influencia na valorização de uma gema é a sua *portabilidade*, a facilidade com que pode ser transportada. As gemas são o único material que consegue combinar altos valores monetários em pequenos volumes e peso e por isso são facilmente transportados de

* N. de R.T.: O Brasil possui cerca de 60 espécies conhecidas de minerais gemológicos.

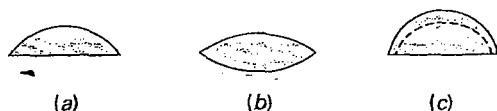



FIGURA 20.1 Seções transversais de pedras com lapidação em cabochão. (a) Cabochão simples com a base plana e topo em forma de domo. (b) Cabochão duplo. (c) Cabochão oco.

um país para outro em períodos de instabilidade econômica ou política. Quando as gemas são utilizadas para financiar conflitos originados por instabilidade política, elas têm sido denominadas "pedras de conflito" e passam a ser menos procuradas, diminuindo seu valor de mercado.*

Tipos de lapidação

É importante conhecer dois tipos básicos de lapidação, já que serão mencionados com frequência nas próximas páginas: a lapidação em *cabuchão* e a lapidação *facetada*. Na lapidação em cabuchão, a parte superior da pedra é lisa, tem um formato dômico e geralmente a base é plana (Fig. 20-1). No segundo tipo, a pedra é lapidada de forma a ser constituída por uma série de facetas** polidas, que podem receber diferentes nomes conforme a posição que ocupam. Quando observadas pela parte superior, as pedras facetadas podem ser redondas, ovais, retangulares, quadradas, triangulares ou podem ter várias outras formas que podem ser denominadas de "fantasia". A

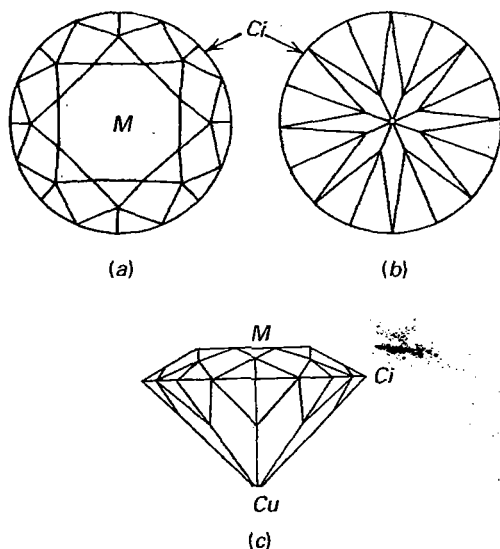



FIGURA 20.2 Uma pedra facetada (lapidação brilhante) com 58 facetas. (a) Vista da parte superior da coroa com suas facetas. (b) Vista do pavilhão com suas facetas. (c) Vista lateral mostrando a mesa (M), a culaça (Cu) e a cintura (Ci).

* N. de R.T.: Atualmente, fala-se muito em "diamantes de sangue", um exemplo típico.

** N. de R.T.: Um cristal no estado bruto tem "faces", lapidado, tem "facetas".

lapidação brilhante, a mais utilizada para o diamante, é mostrada na Fig. 20.2. A parte superior da pedra é chamada de *bisel*, *coroa* ou *topo*; a parte inferior é denominada de *pavilhão*, *base* ou *parte inferior*.*** A faceta central da coroa é chamada de *mesa* e a pequena faceta que pode existir ou não na base do pavilhão é conhecida como *culaça*. A parte que separa a coroa do pavilhão é chamada de *cintura*.

Histórico do uso das gemas

Embora a gemologia seja uma ciência moderna, o interesse pelas gemas é antigo e tem registros desde a Antiguidade.**** Achados arqueológicos mostram evidências claras de que nossos ancestrais gostavam e colecionavam minerais gemológicos como objetos preciosos. No início da história da humanidade, várias gemas já eram conhecidas e trabalhadas para melhorar sua beleza, sendo inclusive furadas para serem utilizadas em colares ou braceletes. Quatro mil anos antes da Era Cristã, lápis-lazúli, calcedônia, amazonita e jaspe já eram lapidados e esculpidos na Babilônia. O uso do lápis-lazúli proveniente do Afeganistão mostra que já naquela época existiam rotas de comércio de pedras. Mais tarde, esse comércio se estendeu até o Egito, uma vez que o lápis-lazúli foi encontrado em tumbas Egípcias da 12ª Dinastia, construídas a 4.400 anos atrás. Já antes disso, no período Pré-Dinástico (5.000 – 3.000 a. C.), peças ornamentais eram fabricadas no Egito, utilizando-se vários minerais como quartzo – nas variedades cristal de rocha, calcedônia, ágata, cornalina, crisoprásio e jaspe – assim como turquesa, crisocola, amazonita, olivina, fluorita e malaquita. A esmeralda também foi uma gema conhecida e utilizada pelos antigos egípcios. Mas diferente das outras gemas encontradas nas tumbas, cuja proveniência não é conhecida, a esmeralda era extraída nas Montanhas Zabara, no Egito, nas proximidades da costa do Mar Vermelho. As evidências dessa intensa atividade mineira ainda existem nos dias de hoje.

No tempo das antigas civilizações grega e romana, muitos minerais gemológicos eram conhecidos e a arte do entalhe em minerais era bem desenvolvida. O povo dessas civilizações valorizava as gemas como objetos de beleza e as usavam como ornamento pessoal, como nos dias de hoje. Mas de importância igual ou até superior era a presunção dos poderes sobrenaturais que elas davam a quem as usava. A crença nessas propriedades místicas das gemas já é anterior aos tempos romanos e cada civilização ou cultura sucessiva foi adicionando ou criando suas próprias crenças. Usar gemas como talismãs ou amuletos era comum, sendo atribuídas diferentes virtudes às diferentes pedras. Não havia desastre ou doença para o qual não existisse uma gema a ser utilizada como amuleto. Quem as usava estava protegido de doenças, venenos, raios, fogo e intoxicações; algumas deixavam as pessoas invisíveis ou invulneráveis, ou as dotavam de força e sabedoria.

A Astrologia também tem participação importante nas superstições em torno das gemas, algumas delas persistindo

*** N. de R.T.: No Brasil, usam-se as denominações "coroa" e "pavilhão".

**** N. de R.T.: Na Bíblia, é citado um grande número de gemas.

até hoje. Acreditava-se que uma determinada gema possuía virtudes especiais se usada durante um determinado período zodiacal. Para cada signo do zodíaco foi então associada uma pedra e, para que elas exercessem uma maior influência, devia se usar a cada mês a pedra correspondente àquele signo. Isso significa que cada pessoa deveria ter 12 diferentes gemas, o que, no entanto, só era possível para poucos, devido ao custo elevado das pedras. Como a pedra do mês de nascimento de uma pessoa seria a mais potente, gradualmente foi se tornando um hábito a utilização destas pedras, que passaram a ser chamadas de "pedra de aniversário".

Os astrólogos que associaram gemas aos signos do zodíaco foram influenciados por simbolismos religiosos antigos ligados às pedras, porque as primeiras listas de "pedras de aniversário" que surgiram citavam praticamente as mesmas gemas que eram mencionadas na Bíblia. Em Êxodo 28, são dadas as seguintes instruções para preparar os peitorais dos altos sacerdotes das 12 tribos de Israel: "A colocação de pedras será feita em quatro linhas; a primeira linha será de sárdio, topázio e carbúnculo. E a segunda linha terá uma esmeralda, uma safira e um diamante; a terceira linha um liguro, uma ágata e uma ametista; e a quarta linha um berilo, um ônix e um jaspe". Com exceção de *liguro* (possivelmente zircão), todas as outras pedras são conhecidas, mas certamente os nomes não correspondem às pedras como as conhecemos hoje. Antigamente, os minerais eram classificados pela cor, com um nome que hoje em dia podem corresponder aos nomes de algumas das espécies minerais. O carbúnculo era vermelho e poderia se referir a rubi ou espinélio, mas mais provavelmente era granada vermelha. Topázio era o nome dado a um pedra verde, possivelmente olivina, e safira era a pedra azul, provavelmente lápis-lazúli. O que era chamado de diamante, não poderia ser a pedra hoje classificada como diamante, porque era muito rara para ser colocada nos peitorais e, além disso, era muito difícil gravar os nomes das tribos. É possível que esmeralda, ametista, berilo, calcedônia castanho-avermelhada (sárdio) e ônix, se refiram às mesmas pedras como conhecidas atualmente.

Apesar de a relação entre os nomes antigos que eram dados aos minerais gemológicos e os nomes modernos ser incerta, é bem possível que os minerais listados como "importantes" na Tabela 20.1 fossem, com algumas exceções, já conhecidos 2.000 anos atrás. A estima com que cada gema era tratada, e, portanto, seu valor comercial, foi sendo modificada com o passar dos séculos e ainda continua a sofrer modificações até hoje. Atualmente, não existe ainda uma unanimidade entre os gemólogos em ordenar as gemas em função de seu valor.

Gemas importantes – passado e presente

Diamante – C

Historicamente, o diamante sempre foi a gema mais cobiçada, mas era uma pedra muito rara entre os antigos. Plínio escreveu em 100 d. C. que "o diamante é a mais valiosa das gemas, mas conhecida somente pelos reis". O seu grande valor se deve à sua alta dureza, brilho intenso e alta dispersão da luz que provoca *flashes* das cores espectrais no seu interior (Estampa IX, n° 1). Além disso, ele é insolúvel em ácidos ou substâncias alcalinas. Por causa dessas características, que lhe dão alta resistência, foi chamado pelos gregos de *adamas*, que significa *o invencível*, de onde derivou mais tarde a palavra *diamante*.

A Índia foi a primeira produtora de diamante na Antiguidade, de onde essa pedra era extraída em três depósitos aluviais, sendo Golconda a região mais importante. Esse era na verdade um importante centro de comércio e o seu nome foi dado posteriormente a um distrito no Sul da Índia, de onde foram extraídas algumas pedras famosas. Algumas dessas pedras são conhecidas até hoje, mas a maioria delas desapareceu e não se sabe onde foram parar. Mas todas elas deixaram suas marcas no caminho, seja de traição, intriga, mortes ou guerras. O mais fomoso desses diamantes é o Koh-i-nor, que após ser relapidado pesa 108,83 ct (1ct = 0,2 g) e hoje faz parte das joias da coroa inglesa. O diamante chamado de Grão Mogol (180 ct), descrito em detalhes pelo comerciante de pedras francês Tavernier na metade do século XVII, desapareceu após o saque da cidade de Delhi em 1739. O diamante azul Hope (45,53 ct), tem uma longa história de tragédias e desastres e hoje ocupa um lugar de destaque no acervo do Smithsonian Institution, em Washington, D.C.

Com a descoberta de diamante em cascalhos aluviais no Brasil, em 1725, o país passou a ser o maior fornecedor dessa gema para o mercado durante 140 anos. Em 1866, foram descobertas importantes ocorrências de diamante na África do Sul, primeiro em depósitos aluviais e em seguida em "pipes" da rocha hospedeira dessa pedra. Durante os 100 anos seguintes, inúmeras descobertas de depósitos de diamante, tanto em aluviões como em depósitos *in situ*, foram feitas em pelo menos uma dúzia de países africanos, mas a África do Sul continua até hoje a ser um dos países que mais produzem diamante no continente africano. Foi na mina Premier, naquele país, que foi encontrado em 1905 o maior diamante conhecido, denominado Cullinam (3106 ct). Mais recentemente, a Rússia tem se destacado também como um importante produtor de diamante. Estima-se que este país seja hoje responsável por cerca de 25% da produção mundial de diamante e continua expandindo sua capacidade de produção. Em 2004, a produção mundial de diamante foi da ordem de 115 milhões de quilates, mas sua produção está aumentando. A cada ano são feitas novas descobertas e é comum ocorrer a expansão na produção de minas antigas. Por exemplo, atualmente Botsuana é responsável por cerca de 22% e a Austrália cerca de 15% da produção mundial, incluindo diamante gemológico e também material industrial.

Cerca de 75% da produção mundial de diamante é de qualidade industrial. Os 25% de material gemológico remanescente podem apresentar uma grande variação de valor após lapidados, o que depende da avaliação dos seus quatro "Cs": *color* (cor), *clarity* (pureza), *cut* (lapidação) e *carat* (quilate). O diamante é graduado em várias categorias, em função da sua cor e pureza (imperfeições da pedra). A escala de cor mais utilizada classifica a cor desde a letra D (incolor) até Z (amarelo-claro ou acastanhado). As pedras mais valiosas são

as incolores com um matiz azul-gelo. A escala de pureza, que se refere a imperfeições internas e externas da pedra, possui sete divisões, que variam de F (*flawless* = livre de imperfeições) até I_3 (com inclusões visíveis). Os termos utilizados para graduação da pureza são precedidos (prefixo) de V (*very* = muito) e S (*slight* = leve). Por exemplo, uma pedra classificada como VVS_1, apresenta inclusões muito, muito pequenas. Essas inclusões são muito difíceis de serem identificadas com lupa de 10 aumentos. Pedras com classificação "I" (inclusões) têm inclusões visíveis à lupa de 10× e também a olho nu. Pedras totalmente limpas são muito raras. Uma pedra classificada no topo da escala, livre de inclusões e totalmente incolor, tem um valor em torno de 10 vezes superior a um diamante com o mesmo peso e classificado no final da escala. Para obter um brilho e fogo apropriados, um diamante lapidado precisa estar bem proporcionado. Uma pedra bem proporcionada chega a valer 50% mais do que uma pedra mal lapidada, mas que apresenta o mesmo peso, cor e pureza. Por essa razão, muitas vezes as pedras são extraídas de joias antigas para serem relapidadas, aumentando assim seu valor comercial, mesmo que com isso percam peso. O preço de um diamante está relacionado com seu peso, mas não em uma correlação linear. Por exemplo, se um diamante de 1 ct vale U$9.300.00, um diamante de mesma qualidade, mas com 2 ct valerá U$30.000.00 por quilate, enquanto que uma pedra com 3 ct valerá U$65.000.00 por quilate. A Figura 20.3 mostra alguns exemplos de tipos de lapidação utilizados em diamante.

Berilo – $Be_3Al_2Si_6O_8$

O berilo de qualidade gemológica ocorre como cristais transparentes, em diferentes cores que definem suas variedades: *goshenita* (incolor); *morganita* (rosa); *água-marinha* (azul); e *heliodoro* (amarelo). Todas essas variedades de berilo produzem gemas muito bonitas, mas a mais valorizada é a verde, denominada *esmeralda** (Estampa IX, nºs 2 e 5). Desde a antiguidade a esmeralda era muito valorizada e hoje em dia pode às vezes atingir valores superiores ao diamante e ao rubi. Apesar de a esmeralda ter sido minerada já no Egito antigo, cerca de 4 mil anos atrás, somente depois de os espanhóis terem conquistado a América do Sul, no século XVI, é que cristais de esmeralda de boa qualidade começaram a circular pela Europa e outras partes do planeta. Quando os espanhóis chegaram às terras que hoje pertencem à Colômbia, ao Equador e ao Peru, perceberam que os indígenas possuíam grandes cristais de esmeralda e descobriram em seguida que eles vinham de regiões que hoje pertencem à Colômbia. Outros importantes depósitos foram descobertos na Rússia (1830), Austrália (1900), África do Sul (1927) e Zimbábue (1956). Mas até os dias de hoje, a Colombia ainda é a principal fonte de esmeralda de boa qualidade, posição que ocupa desde a sua descoberta 400 anos atrás. Nesse país, existem dois principais distritos mineiros: Chivor, 75 km a nordeste de Bogotá, e Muzo, localizado 100 km ao norte de Bogotá. Em ambas as localidades, as minas já pertenceram ao governo ou a empresas privadas em diferentes momentos.

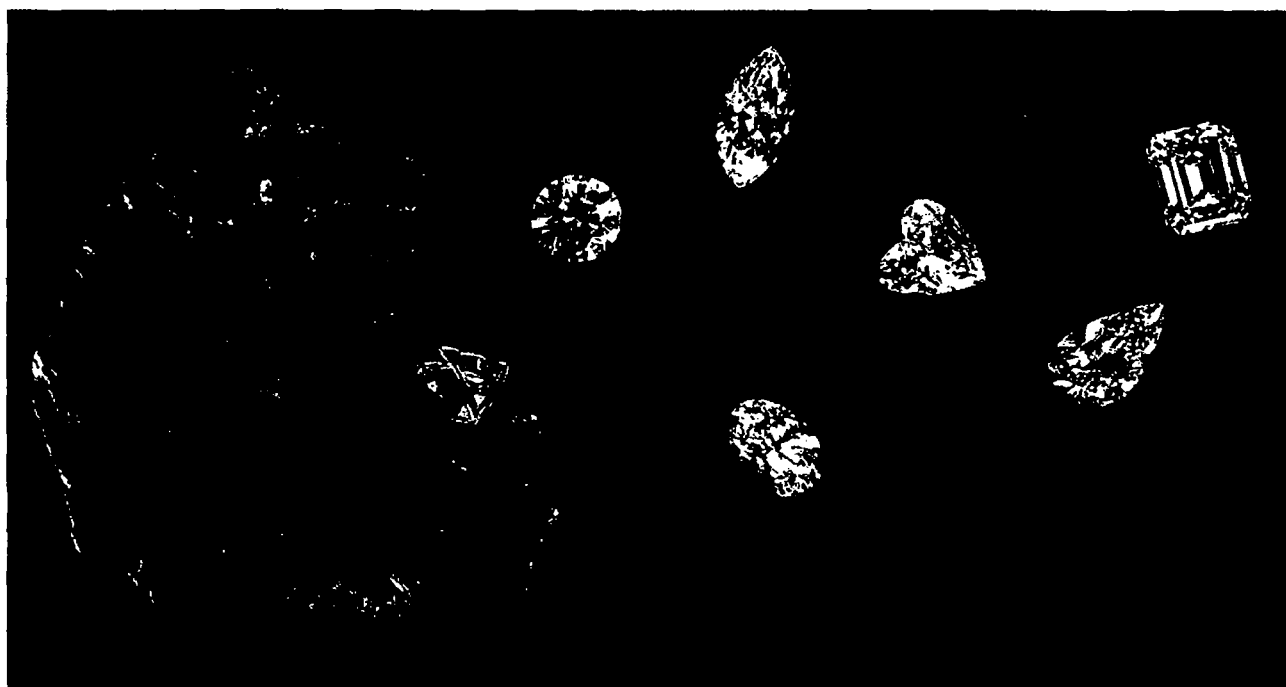



FIGURA 20.3 Cristal octaédrico de diamante em um kimberlito, ao lado de gemas lapidadas. Tipos de lapidação (da parte superior esquerda em sentido horário): brilhante, marquise, coração, esmeralda, gota, oval. A pedra com lapidação brilhante tem aproximadamente 4 quilates (cortesia do Diamond Information Center, New York, New York).

* N. de R.T.: O mercado faz diferença entre "esmeralda" e "berilo verde", este bem menos valioso, com base no teor de Cr_2O_3.

Mas independente de quem fosse o operador das minas, roubo, suborno e inclusive assassinatos sempre acompanharam a história dessa mineração. Hoje em dia, após serem nacionalizadas, as minas são explotadas sob a vigilância de guardas armados. No entanto, vários problemas ainda continuam a existir e uma porcentagem significativa da esmeralda colombiana ainda é extraída e comercializada ilegalmente.

Rubi e safira – Al_2O_3

Essas variedades gemológicas do coríndon são muito apreciadas desde a Antiguidade e, junto com diamante e esmeralda, são consideradas as gemas mais valiosas. O nome rubi vem do latim *ruber*, que signifca *vermelho* (Estampa IX, n^{os} 4 e 7). A palavra safira vem também do latim *sapphirus* e significa *azul*, tendo sido utilizada inicialmente para designar todas as gemas azuis (Estampa IX, n^{os} 3 e 6). Atualmente, todas as variedades gemológicas de coríndon, com exceção da vermelha, são denominadas de safira, mas a cor deve ser especificada (safira amarela, safira púrpura, etc.). No mercado de gemas, no entanto, o termo safira em geral é empregado para o coríndon azul.

O rubi pode apresentar várias tonalidades de vermelho, mas o vermelho intenso, conhecido como "sangue de pombo", é o mais valioso. Pedras límpidas com esta cor raramente ultrapassam 3 quilates e as que ultrapassam 10 quilates são extremamente raras. Existem referências a grandes cristais de rubi no passado, mas o paradeiro atual da maioria deles é desconhecido. No século XVII, o comerciante Travernier descreveu um rubi comprado pelo rei de Bijapur que pesava mais de 50 quilates. Existem relatos de que o imperador germânico Rudolph II possuía um rubi com o tamanho de um ovo de galinha. Acontece que o rubi era muitas vezes confundido com outras pedras vermelhas, particularmente com o espinélio e a turmalina. Assim, acredita-se que vários exemplares de rubi "desapareceram" quando descobriu-se que na verdade eram outras gemas. A safira azul é mais abundante do que o rubi de mesma qualidade e por isso, em geral tem menos valor. Grandes cristais de safira não são tão incomuns e muitas pedras com mais de 100 quilates já foram descritas, sendo que muitas delas são conhecidas até hoje. Rubi e safira transparentes são em geral facetados, mas pedras não transparentes e com cores agradáveis são lapidadas em cabuchão; esta lapidação é empregada principalmente quando na amostra bruta é identificada a presença de asterismo. Neste caso, deve-se ter cuidado ao lapidar a gema, para que o eixo cristalográfico *c* fique perpendicular à base do cabochão, para que a estrela que se formar fique centrada na parte superior curva da pedra. Desde que surgiram no mercado rubi e safira sintéticos com asterismo, a popularidade das pedras naturais com êsse fenômeno decaiu muito e atualmente o valor de um cabuchão com asterismo já não é mais superior ao das pedras de mesma qualidade e que não exibem esse fenômeno.

Desde o século XV, Mianmar (antiga Birmânia) tem sido fonte dos melhores exemplares de rubi. Eles são provenientes de tres áreas distintas, mas a mais importante é Mogok, que historicamente tem produzido pedras de muito boa qualidade. A maioria das gemas, originadas em um calcário metamórfico (mármore), é extraída desde os tempos antigos dos solos formados nas encostas das montanhas e dos cascalhos dos vales profundos. Pedras de qualidade inferior às de Mianmar são extraídas há muito tempo de depósitos aluviais no Camboja, Tailândia e Sri Lanka. A descoberta mais recente de um depósito importante de rubi é a localizada no Parque Nacional de Tsavo, no Quênia. A mineração iniciou-se em 1980 e tem produzido pedras de boa qualidade, que rivalizam com as provenientes de Mianmar.

Como rubi e safira são variedades do mineral coríndon, ambos se formam em condições geológicas semelhantes e podem ocorrer no mesmo tipo de depósito. Safira de excelente qualidade com a cor azul mais intensa e apreciada é proveniente de depósitos aluviais próximos a Batambang, na Tailândia, e áreas adjacentes do Camboja. No Sri Lanka, safira de boa qualidade é extraída de cascalhos que produzem também outros tipos de gemas. Mais recentemente, cristais de safira multicoloridos foram descoberto e minerado em Madagascar. Em 1881, na localidade de Kashmir, nas Montanhas do Himalaia, um deslizamento de terra revelou a presença de cristais de safira de boa qualidade. Essas pedras azuis, conhecidas como "safira Kashmir" alcançam valores muito altos no mercado, mas possuem tonalidades mais claras do que as produzidas no Camboja e na Tailândia.

Opala – $SiO_2 \cdot nH_2O$

A opala de qualidade gemológica não tem dureza alta, a limpidez e o brilho da maioria das outras gemas. Mas mesmo sem essas propriedades, essa gema pode atingir valores muito altos no mercado. O que mais valoriza a opala preciosa como gema é sua especial beleza resultante de um jogo interno de cores* (Estampa X, n^{o} 7). Muitos nomes já foram dados à opala de qualidade gemológica, como *opala negra*, variedade escura, geralmente preta ou cinza, mas que possui jogo interno de cores; ou *opala de fogo*, variedade translúcida com reflexos de cor vermelha e laranja. A opala pode ser esculpida em peças de decoração atrativas, mas como gema o mais comum é ser lapidada em cabochão. Muitas vezes fabricam-se gemas duplas (*doublets*) com opala, ou seja, uma pequena fatia de opala de qualidade gemológica é cimentada sobre uma fatia de opala comum, ou sobre outro material, e então lapidada. Como a maioria dos exemplares de opala é translúcido e o jogo de cores é percebido mais na superfície da pedra, o *doublet* adquire a aparência de uma peça única e a sua identificação como uma pedra composta se torna muito difícil. Algumas pedras compostas são recobertas com quartzo incolor, que protege a opala, de menor dureza, contra danos como arranhões, já que é uma gema de dureza realtivamente baixa.

A opala era uma gema muito conhecida e apreciada nos tempos da Roma antiga. A alta estima dessa gema é relatada por Plínio na sua história sobre Nonius, um senador romano que possuía uma opala do tamanho de uma avelã. O imperador Marco Antônio exigiu para si a pedra, mas Nonius preferiu abandonar suas outras posses e fugir do país com a gema. Com pequenas flutuações, a opala manteve seu alto valor até o início do século XIX. Nessa época, surgiu a superstição de que ela

* N. de R.T.: O termo "opala preciosa" é utilizado com frequência para nomear as variedades que exibem jogo de cores, independentemente da sua cor.

trazia má sorte e a pedra passou a perder popularidade e como consequência, perdeu também valor comercial. Hoje em dia, com essa superstição já esquecida ou mesmo ignorada, a opala voltou a ter um lugar de destaque entre as gemas importantes.

Na Antiguidade, a opala de boa qualidade parece ter sido proveniente da Índia e os exemplares de mais baixa qualidade teriam sido produzidos no Egito. Desde os tempos da Roma antiga até o final do século XIX, a maioria da opala era proveniente de minas próximo a Cervenica, no Leste da Eslováquia. Atualmente, a Austrália é a principal fonte, sendo a opala produzida em diferentes localidades desse país. A opala ocorre também em diferentes localidades no México, fazendo desse país o segundo maior produtor mundial.*

Jade

O nome *jade* é uma classificação gemológica dada a dois minerais diferentes: jadeíta, $\mathbf{Na_2AlSi_2O_6}$, um piroxênio, e tremolita-actinolita, $\mathbf{Ca_2(Mg, Fe)_5Si_8O_{22}(OH)_2}$, um anfibólio (denominado de nefrita). Ambos têm em comum uma alta tenacidade e geralmente a cor verde (Estampa X, n° 6). Apesar de a nefrita ser composta por uma massa fibrosa e a jadeíta ser um agregado granular, em pedras lapidadas essa diferença textural fica obscurecida, dificultando sua correta identificação. A melhor distinção é feita pela densidade relativa: nefrita **d** = 3,0 ±; jadeíta **d** = 3,3.

Quando os conquistadores espanhóis chegaram ao México e à América Central, encontraram objetos esculpidos em jadeíta, material muito valorizado entre os nativos, com grande importância social e religiosa. Historiadores comentam que Montezuma presenteou Cortez com duas peças de jade, consideradas com o mesmo valor de duas carroças de ouro. Recentemente foram feitas descobertas de depósitos de jadeíta na América Central, mas até hoje não se sabe ao certo de onde provinha o jade utilizado pelos astecas e pelos maias.

No descobrimento da Nova Zelândia em 1769, o Capitão Cook observou que os povos nativos maoris também davam um grande valor ao jade, esculpido como objetos de ornamentação, utensílios e armas. Esse jade era constituído de nefrita, encontrado em seixos rolados e ao longo da costa oeste da ilha situada mais ao sul do arquipélago. A fonte desse jade foi encontrada posteriormente nas montanhas mais a leste dessa ilha e hoje em dia está sendo ativamente explotada.

Muitos séculos antes de se conhecer o jade na América e na Nova Zelândia, ele já era utilizado na China, onde era o material gemológico mais valorizado, sendo muito antiga a arte de produzir objetos entalhados com esse material. O jade trabalhado na China antiga era nefrita proveniente do Turquestão chinês; só muito mais tarde a jadeíta, o jade mais raro e mais valioso foi trazido da antiga Burmânia para ser trabalhado pelos artesãos chineses. A jadeíta é produzida também a partir de seixos rolados do rio Uru, em Mianmar.

* N. de R.T.: O Brasil é um importante produtor de opala preciosa, de excelente qualidade, extraída de rochas sedimentares silicificadas no município de Pedro II, no Piauí. Essa pedra é menos conhecida no mercado internacional de gemas porque uma quantidade significativa desse material é exportado em bruto e depois de lapidado é comercializado como sendo opala proveniente da Austrália.

Crisoberilo – $BeAl_2O_4$

O crisoberilo mais comum ocorre em diferentes tonalidades de amarelo, verde ou castanho (Estampa X, n° 8). Sua dureza elevada (8,5), transparência e cores interessantes fazem desse mineral uma gema bastante apreciada. No entanto, esse mineral é mais conhecido e valorizado por suas variedades gemológicas mais raras, como o *olho-de-gato* e a *alexandrita*. Um cabuchão da variedade olho-de-gato exibe chatoyance (acatassolamento) constituído de uma estreita faixa de luz que se move ao longo de uma base amarela, verde ou castanha. Outras pedras exibem também esse fenômeno, mas o termo olho-de-gato deve ser utilizado somente para o crisoberilo que exibir chatoyance. Essas pedras raras e muito apreciadas são produzidas principalmente no SriLanka.

Alexandrita é uma variedade de crisoberilo com tonalidades mais escuras e que é verde à luz do dia e vermelha sob luz artificial incandescente. Por causa dessa mudança de cor, essa gema foi descrita como "uma esmeralda de dia e um rubi à noite". A alexandrita foi descoberta nas montanhas da região dos Urais (Rússia) em 1830, no dia do aniversário de Czarevitch (futuro Czar Alexandre II) em que ele atingiu a maioridade e por essa razão o nome da pedra foi dado em sua homenagem. A alexandrita é também encontrada nos cascalhos do Sri Lanka e, apesar de sua mudança de cor não ser tão intensa quanto à das pedras russas, as gemas alcançam preços elevados no mercado de gemas.

Topázio – $Al_2SiO_4(F,OH)_2$

Durante séculos o termo topázio tem sido alvo de muitas confusões, tanto entre joalheiros como entre leigos. Antigamente, utilizavam este nome para designar a olivina (peridoto), que provinha de Zebirget, uma ilha no Mar Vermelho. O termo topázio para designar o mineral como conhecido atualmente foi utilizado pela primeira vez por Henckel em 1737, para o topázio gemológico amarelo a vermelho da Saxônia (Estampa XI, n^os^ 3 e 4). Desde então o nome passou a ser utilizado para pedras com essa cor, algumas vezes denominadas *topázio precioso*, para separá-lo de outras gemas com cor e aparência semelhante. A confusão mais comum é feita com o quartzo amarelo (variedade citrino), para o qual já foram dados vários nomes como se fosse variedade de topázio.

A confusão com a denominação de topázio se deve ao fato de que cristais de qualidade gemológica desse mineral não são sempre de cor amarela. Na verdade, é mais comum o topázio ser incolor, mas pode ser também cor-de-rosa, vermelho, laranja, esverdeado, fracamente azulado ou castanho. Além disso, alguns cristais de topázio incolor mudam para a cor azul (semelhante à água-marinha) após serem irradiados e posteriormente submetidos a tratamento térmico. A maior parte desse topázio tratado é proveniente do Brasil, que é também a principal fonte de topázio precioso.**

** N. de R.T.: Topázio precioso é um termo que pode gerar confusão, pois ainda pode ser utilizado no comércio, para designar a safira amarela. Ouro Preto (MG), no Brasil, é a única região no planeta que possui jazidas importantes de topázio de cor amarela, amarelo-alaranjado e, mais raro, cor-de-rosa, variedades conhecidas no mercado de gemas como "topázio-imperial".

Turmalina – $(Na,Ca)(Fe^{+2},Mg,Li,Al)_3(Al,Fe^{+3})_6(Si_6O_{18})(BO_3)_3OH_3(F,O,OH)$

A turmalina é o único mineral que pode ocorrer em todas as cores conhecidas, apresentando diferentes tonalidades, e também em cristais multicoloridos. Isto ocorre devido à grande quantidade de soluções sólidas que esse mineral apresenta (Estampa X, nº 11). Existe uma série de nomes para as variedades, classificadas em função da sua cor. No entanto, é mais apropriado acrescentar o nome da cor como um adjetivo, do que criar novos termos gemológicos (p. ex.: turmalina vermelha em vez de rubelita; turmalina verde em vez de verdelita, etc.) A turmalina é um mineral comum e é utilizada como gema há muito tempo, mas somente a partir do início do século XVIII ela foi identificada com este nome. Nessa época, o mineral herdou o nome da palavra cingalesa *turamali*, usada no Ceilão (atualmente Sri Lanka) para o zircão amarelo. Um lote de turamali que teria sido enviado à Holanda, era na verdade turmalina amarela; o nome turmalina foi dado àquele mineral e, a partir daí, o nome passou a ser utilizado mais constantemente.

Existem várias ocorrências de turmalina gemológica em diferentes regiões do planeta. Alguns dos mais importantes depósitos estão localizados em Minas Gerais (Brasil), Madagascar; Moçambique e Namíbia. Nos Estados Unidos, a primeira gema importante descoberta foi uma turmalina no Monte Mica, Maine. Em 1972, foi descoberto outro grande depósito, não muito longe do anterior, em Newry, Maine. Outras ocorrências importantes estão na Califórnia, principalmente em San Diego. A extração de turmalina nessa área começou cerca de 100 anos atrás e atualmente, com a reabertura de velhas minas e o descobrimento de novos depósitos, a região continua a produzir exemplares de excelente qualidade.

Quartzo – SiO_2

O quartzo é citado entre as gemas "importantes" não por sua raridade ou alto valor comercial, mas devido ao seu grande número de variedades gemológicas, relativamente comuns na natureza (Estampa X, nºs 1-6). Existem evidências de que o quartzo foi o primeiro mineral a ser utilizado como adorno pessoal e que desde a Antiguidade sempre ocupou um lugar de destaque entre as gemas. Dentre as 12 pedras que adornavam o peitoral papal, pelo menos metade eram variedades de quartzo. Teofrasto em seu tratado "Sobre as pedras", escrito no ano 300 a.C., menciona o quartzo e suas variedades mais do que qualquer outro mineral, e diz que "entre os antigos não havia pedra preciosa mais comum do que o quartzo". Este mineral ainda é de uso comum, mas duas ou três variedades macrocristalinas e microcristalinas são as mais utilizadas como gemas. Ver "Quartzo" (Capítulo 19) para uma descrição mais detalhada dos nomes e das propriedades de suas variedades gemológicas.

Turquesa – $Cu^{+2}Al_6(PO_4)_4(OH)_8 \cdot 4H_2O$

A turquesa, valorizada especialmente por causa da sua cor, é um material gemológico conhecido desde a Antiguidade (Estampa XI, nº 7). As minas mais antigas são as de Sarabit Elkhadem, na Península do Sinai, e foram exploradas muito antes de 4000 a.C. É quase certo que a turquesa, utilizada como objetos esculpidos nos braceletes da Rainha Zer, da Primeira Dinastia Egípica, vieram dessa localidade. Atualmente, Nishapur, no Irã (Pérsia), é a fonte principal da turquesa de melhor qualidade, apesar de sua explotação ter iniciado cerca de 2.000 anos atrás. Outros depóstos importantes em explotação atualmente estão localizados na China, Tibete e no sudoeste dos Estados Unidos.

Existem ocorrências de turquesa em várias localidades no sudoeste norte-americano, mas o depósito mais famoso é o das Montanhas Los Cerrillos, Novo México, onde os indígenas norte-americanos iniciaram a extração desse material cerca de 1.000 anos atrás. Joias indígenas com turquesa se tornaram muito populares nos últimos anos e o resultado foi não só um aumento considerável no seu preço, mas também o surgimento de substitutos para esse material, incluindo turquesa sintética.

Granada – $(Mg^{+2}, Fe^{+2}, Mn^{+2})_3Al_2Si_3O_{12}$– $Ca_3(Fe^{+3},Al^{+3},Cr^{+3})_2Si_3O_{12}$

A grande variação na composição química do grupo das granadas é refletida na diversidade de suas cores (Estampa XI, nº 2) e em outras propriedades físicas de suas várias espécies. Uma descrição mais detalhada das espécies e das soluções sólidas entre elas está nos Capítulos 18 e 19. Desde os tempos bíblicos, a granada utilizada como gema é a de cor vermelho-escura e, para a maioria das pessoas, é a única cor associada a esse mineral. Na verdade, granadas podem ocorrer em todas as cores, menos o azul. Aqui são mencionadas somente as cores menos comuns que podem ser encontradas em granadas com qualidade gemológica.

Piropo e almandina e todas as soluções sólidas entre essas espécies, possuem várias tonalidades de vermelho e violeta. Essas são as granadas mais utilizadas como gema desde os tempos antigos. A grossulária pode também ser vermelha, mas os exemplares de cor amarelo-alaranjada (hessonita) a castanho-laranja (essonita) são os que tem sido mais utilizados como gema. Recentemente, uma variedade de cor verde-esmeralda, contendo vanádio, foi encontrada no Parque Nacional Tsavo, no Quênia, e denominada de *tsavorita*. Este mineral é muito valorizado como gema, apesar de ocorrer em cristais pequenos. Uma variedade maciça de grossulária proveniente da África do Sul tem sido usada como um substituto do jade, por apresentar uma tonalidade de verde semelhante à desse mineral. A *andradita* varia de verde-amarelada a preta, mas somente a variedade verde transparente, denominada de *demantoide*, é importante como gema. Esta é a granada que atinge os mais altos valores e por isso ocupa uma posição importante entre as gemas. *Spessartina* gemológica é rara, mas cristais de cor amarela, castanho-amarelada, laranja-tangerina e castanho-laranja podem ser lapidados e produzir gemas agradáveis. *Uvarovita*, uma granada de Cr, ocorre como cristais de cor verde profundo e brilhantes. Os cristais em geral são muito pequenos para serem lapidados, mas quando ocorrem em pedras maiores, podem produzir gemas interessantes.

Zircão - $ZrSiO_4$

O zircão é considerado uma gema oriental, cuja principal fonte durante séculos foram os cascalhos gemológicos do Sri Lanka e da Indochina. Os seixos rolados extraídos desses depósitos geralmente apresentam tonalidades de vermelho ou castanho, mas podem ser verdes, cinza ou incolores (Estampa X, nº 9). Os cristais castanho avermelhados vêm sendo tratados termicamente a fim de produzir cores mais atrativas. Esse tratamento quando feito em atmosfera normal, geralmente produz pedras amarelas, mas quando efetuado em um ambiente redutor, produz pedras azuis ou incolores. O zircão colorido por tratamento térmico mais popular é o de cor azul, que é comercializado com o nome de *starlita*.

O zircão tem índice de refração e dispersão altos, o que resulta em um brilho e jogo de cores interno (fogo) intenso, fazendo com que certas pedras lapidadas possam lembrar o diamante. Por causa dessa semelhança, o zircão incolor de Matura, Sri Lanka, foi denominado de "diamante Matura".

Existem dois tipos de zircão utilizados como gema: uma variedade cristalina e outra metamicta. A composição química do zircão é $ZrSiO_4$, mas é comum a presença do elemento químico háfnio e algumas vezes pequenas quantidades de tório e urânio. Originalmente, todo o zircão é cristalino, mas a irradiação provocada por esses elementos destrói sua estrutura cristalina, transformando os cristais em material amorfo. Esses cristais metamictos são geralmente verdes a possuem índice de refração e densidade menores do que as variedades cristalinas (ver discussão sobre metamictização na página 314).

Olivina - $(Mg, Fe)_2SiO_4$

A variedade gemológica verde-oliva do mineral olivina é conhecida como *peridoto* (Estampa XI, nº 1), mas já foi chamada de *crisólita* (um sinônimo para olivina) e "esmeralda-da-tarde".* Essa gema era conhecida pelos antigos como "topazian", um termo provavelmente derivado de Topazias, uma ilha no Mar Vermelho. A olivina foi chamada de topázio até o século XVIII, quando este nome foi transferido para outra gema, o topázio como conhecido atualmente. Apesar de não haver dúvidas que a olivina de antigamente era provenientes da ilha Topazias, sua verdadeira origem foi um mistério durante séculos, até que sua fonte foi redescoberta mais recentemente, no século XX. Desde esse redescobrimento, a ilha conhecida atualmente como Zebirget (e antes disso denominada Ilha São João), produziu uma grande quantidade de cristais de peridoto de excelente qualidade. Em 1958, o depósito foi nacionalizado pelo governo egípcio. Apesar de o peridoto ser produzido também em Mianmar, Austrália, Noruega, Paquistão e Estados Unidos, a ilha de Zerbiget continua a ser a principal fonte da olivina de melhor qualidade e de cristais grandes desse mineral.

* N. de R.T.: Os termos olivina e peridoto muitas vezes são utilizados como sinônimos, o que pode gerar confusão. Na literatura mineralógica, o termo peridoto é utilizado por alguns autores (p. ex.: Roubaut, 1963) para designar o grupo de nesossilicatos que formam uma série isomorfa contínua, tendo como extremos forsterita (Mg_2SiO_4) e faialiata (Fe_2SiO_4), cujos têrmos intermediários, com quantidades variáveis de Mg e Fe (crisólita, hialossiderita, hortonolita e ferro-hortonolita), são chamados de olivinas. Já na literatura gemológica, em geral o termo peridoto é empregado para designar a olivina verde e transparente, com qualidade gemológica para ser lapidada. Neste livro, o "grupo das olivinas" se refere à série forsterita-faialita, incluindo também os termos mais raros como monticellita ($CaMgSiO_4$), kirschsteinita ($CaFe^{+2}SiO_4$) e tefroíta ($MnSiO_4$) – ver Capítulo 19.

Propriedades das gemas e instrumentos para sua identificação

As gemas são basicamente minerais, e nos Capítulos 15 até o 19 encontram-se suas propriedades físicas e químicas que formam a base para sua definição e identificação. Esta seção revisa as principais propriedades físicas utilizadas para identificar esses minerais e descreve os instrumentos utilizados para isso.

Propriedades físicas

Uma vez que as propriedades físicas das gemas lapidadas são as mesmas dos minerais que as originaram, a referência nesta seção é feita às espécies minerais e não às suas variedades gemológicas. O Capítulo 22, no entanto, tem duas tabelas que auxiliam na identificação das gemas: (1) uma lista de minerais em ordem crescente de densidade relativa (Tabela 22.2), e (2) uma lista de minerais não opacos em ordem crescente de índice de refração (Tabela 22.3). Na maioria dos casos, uma gema desconhecida pode ser identificada a partir dessas duas propriedades. A densidade relativa – junto com clivagem, fratura, dureza e fluorescência – são abordados nos próximos parágrafos. Os índices de refração aparecem descritos na seção sobre instrumentos.

Clivagem e fratura

Essas propriedades que geralmente nos auxiliam na identificação de várias espécies minerais são de menor importância na identificação de gemas lapidadas. As evidências de clivagem e as fraturas geralmente desaparecem em uma pedra bem lapidada e polida. No entanto, um exame mais cuidadoso de uma pedra lapidada, com auxílio de lupa de mão ou com um microscópio em geral revela a presença de superfícies refletivas, indicando planos de clivagem ou de fraturas inscipientes. Pedras montadas devem ser examinadas no contato com as garras da armação, onde a pressão causada durante a fixação da pedra pode provocar o aparecimento de pequenas superfícies de fraturas ou de clivagem.

Dureza

Um teste de dureza só deve ser realizado em uma gema lapidada depois que outros testes de identificação falharam e, mesmo assim, com muito cuidado. Para determinar qual a dureza da pedra, os gemólogos usam um conjunto chamado "lápis de dureza". Esse conjunto é constituído de tubos de metal contendo em uma extremidade um fragmento anguloso de um mineral de dureza conhecida para testar as pedras a serem examinadas, sendo geralmente utilizados minerais com dureza 10, 9, $8\frac{1}{2}$, 8, $7\frac{1}{2}$, 7 e 6. Quando realmente é necessário fazer um teste de dureza em uma gema lapidada, deve-se riscá-la na cintura ou em uma

faceta inferior próxima à cintura e o risco deve ser do menor tamanho possível. Para evitar arranhar uma gema que não tem seu equivalente no conjunto para teste de dureza, a cintura da gema pode ser utilizada como o "testador", ou seja, utiliza-se a cintura da gema examinada para raspar nas pedras do conjunto de teste. Deve-se iniciar com um mineral de dureza baixa na escala e continuar com minerais de dureza cada vez mais elevada, a medida que nenhum arranhão é produzido. Um arranhão pequeno em geral pode ser feito na parte inferior de pedras lapidadas em cabochão, sem que isto provoque um dano maior à gema.

Densidade relativa

A densidade relativa é uma propriedade muito característica dos minerais e suas variedades gemológicas. A sua determinação, associada aos índices de refração, na maioria dos casos é suficiente para identificar uma gema. Mas diferentemente do índice de refração, que será discutido mais adiante, a densidade relativa não pode ser medida em pedras montadas em joias. Os métodos mais utilizados são o da balança hidrostática e a imersão em líquidos densos (pág. 59). Os valores de densidade obtidos por esses métodos são mais úteis do que os valores aproximados que podem ser obtidos pela metodologia descrita abaixo.

É uma comum os gemólogos possuírem frascos com uma série de líquidos de densidade conhecida. Os valores de densidade mais utilizados são 2,67 (bromofórmio + acetona), onde o quartzo flutua e o berilo afunda; 2,89 (bromofórmio), em que o berilo flutua e a turmalina afunda; 3,10 (iodeto de metileno + acetona) em que a turmalina flutua e a fluorita afunda; 3,33 (iodeto de metileno), em que a fluorita afunda e a jadeíta fica suspensa ou afunda lentamente. Fazendo testes sucessivos, a densidade relativa de uma gema pode ser calculada aproximadamente ou determinada como maior do que 3,33 ou menor do que 2,67. Por exemplo, uma gema que afunda no líquido com densidade de 3,10, mas flutua no líquido com densidade 3,33, tem uma densidade relativa entre esses limites. Para evitar contaminação, as pedras devem ser bem limpas antes de serem transferidas de um líquido para outro.

Fluorescência

Alguns minerais gemológicos exibem fluorescência quando irradiados com luz ultravioleta, mas somente para algumas espécies a cor emitida é constante e, portanto, diagnóstica. Desse pequeno número de minerais que ocasionalmente são lapidados, willemita fluoresce em uma cor verde-amarelo, scheelita emite uma cor azul pálida e benitoíta emite cor azul clara brilhante sob luz ultavioleta de onda curta. Alguns minerais gemológicos não são fluorescentes e outros podem ou não emitir luz fluorescente. Dessa forma, na maioria dos casos, a fluorescência não pode ser utilizada como um teste definitivo para identificar gemas.

Instrumentos utilizados para estudar gemas

A maioria dos métodos desenvolvidos pelos mineralogistas para a identificação de minerais são aplicados também na identificação de gemas. No estudo de minerais gemológicos no estado bruto, os procedimentos são idênticos. No entanto, existe uma diferença importante entre a análise de pedras brutas e a de pedras lapidadas. Enquanto o mineralogista pode arranhar, pulverizar e dissolver minerais gemológicos no estado bruto, para identificar uma gema lapidada o gemólogo deve se restringir a testes não destrutivos. Dessa forma, técnicas e instrumentos especiais foram desenvolvidos para o estudo dessas pedras. Nas páginas seguintes, são descritos esses métodos e sua importância na determinação das propriedades das gemas.

Observações gerais

O primeiro passo na identificação de uma gema lapidada é observá-la a olho nu, o que permite identificar uma série de propriedades em sua superfície. Isto inclui o brilho, cor e, em uma gema facetada, o fogo causado pela dispersão da luz em suas cores espectrais. Outras propriedades, mais bem observadas em pedras lapidadas em cabuchão são (com exemplos), jogo de cores (*opala*); opalescência (*pedra-da-lua*); iridescência ou labradorescência (*labradorita*); asterismo (rubi-estrela); e chatoyance (*olho-de-gato*) (pág. 52). Essas observações podem, algumas vezes, dar informações suficientes para um gemólogo experiente identificar uma gema.

Lupa de mão

Uma simples lupa de mão talvez seja o instrumento gemológico mais importante; a mais utilizada é a lupa com aumento de 10×.* Com este instrumento podemos determinar a qualidade da lapidação, como verificar se as facetas estão bem polidas, se estão simetricamente dispostas, se elas se encontram em um mesmo ponto e se os ângulos entre as faces são vivos, cortantes, ou se estão arredondadas. É importante ressaltar que a lapidação de uma imitação geralmente é de menor qualidade do que a da gema imitada. Com a lupa de mão, já podem também ser observadas algumas inclusões, que podem desmerecer o valor de uma pedra.

*Microscópio***

Para um exame mais criterioso, como identificar imperfeições que não foram observadas com a lupa de mão, é necessário o uso de um microscópio. O mais útil em gemologia é um microscopio binocular de poucos aumentos, com ampliação variando entre 10× e 60×. Este instrumento é diferente do microscópio de polarização (pág. 317) pois produz uma visão estereoscópica, sem inverter a imagem. A pedra pode ser vista tanto com luz transmitida como com luz refletida. Com uma fonte de luz colocada acima da platina do microscópio, as feições externas da pedra podem ser observadas através da luz refletida em sua superfície. O interior da pedra é mais bem examinado com luz transmitida, isto é, a luz atravessando a gema proveniente de uma fonte inferior. No entanto, é difícil examinar o interior de uma pedra com luz transmitida, devido à reflexão e refração da luz produzida pelas facetas. Esse problema pode ser resolvido com o microscópio gemológico (Fig. 20.4), através de um adaptador que produz uma "iluminação de

* N. de R.T.: Esta é a lupa usada também para a avaliação de gemas.

** N. de R.T.: Também chamada de lupa binocular.

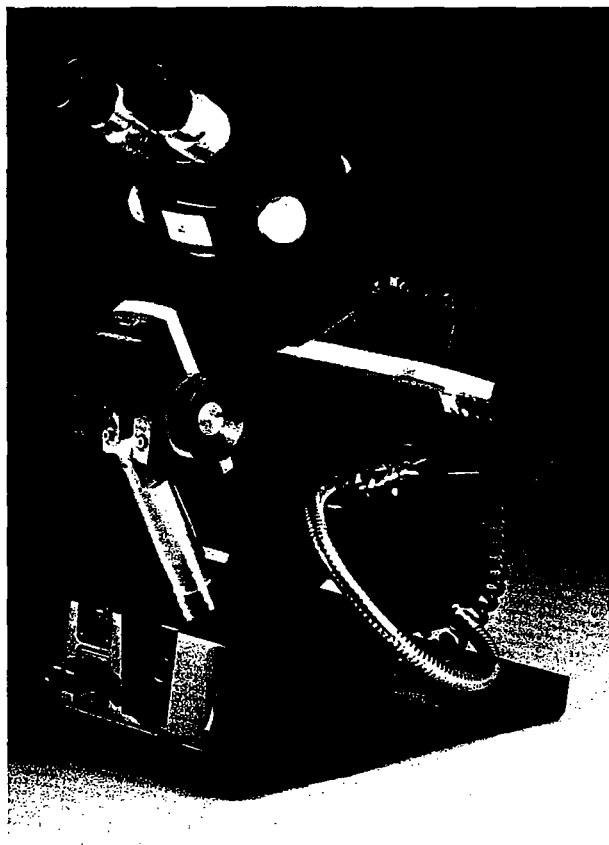



FIGURA 20.4 *Um microscópio estereoscópico desenhado para permitir diferentes métodos de iluminação de gemas* (cortesia do Gemological Institute of America, GEM Instruments Corporation, Santa Monica, Califórnia).

um campo escuro". Por meio dessa técnica, a pedra é iluminada através de um cone de luz oco que não incide diretamente na lente objetiva do microscópio. A gema é colocada no ápice desse cone e qualquer imperfeição ou inclusão que contenha aparecerá clara contra um fundo escuro. Estudos dessas imperfeições auxiliam tanto na identificação como na determinação da qualidade da gema e podem também fornecer informações para determinar se a gema é natural ou sintética*.

Polariscópio

É um equipamento baseado em propriedades ópticas da pedra e geralmente é um dos primeiros instrumentos utilizados na identificação de uma gema. Um microscópio de polarização pode ser utilizado para determinar facilmente se uma pedra é isótropa ou anisótropa (Fig. 13.10). O mesmo efeito se pode conseguir utilizando um polariscópio, que é um equipamento bem mais simples. Ele é composto de duas placas polarizadoras, uma colocada sobre a outra, com uma fonte de luz abaixo das duas (Fig. 20.5). Os polaroides são ajustados de tal maneira que seus planos de polarização fiquem cruzados, evitando a passagem de luz através do polaroide superior. Uma gema transparente quando colocada entre os dois polaroides ficará escura se for isótropa (isométrica ou não cristalina), ou ficará alternadamente escura e iluminada, se for anisótropa (pág. 321).

Índice de refração e refratômetro

Dentre as várias propriedades mensuráveis de uma gema, os índices de refração são os mais informativos e podem ser determinados facilmente. Os IR (abreviação utilizada para índice de refração) podem ser medidos tanto em gemas soltas como em gemas cravadas, utilizando o refratômetro gemológico. Existem vários tipos de refratômetros, mas todos utilizam o mesmo princípio: o ângulo crítico para a reflexão total (pág. 316). Os refratômetros são construídos de tal maneira que o valor numérico do índice de refração é lido diretamente em uma escala. No centro do instrumento existe um vidro com chumbo, de alto índice de refração, cortado na forma de um hemisfério, ou de um hemicilindro, ou na forma de um prisma, contendo uma superfície plana e polida. O refratômetro fabricado pelo Gemological Institute of America (GIA) utiliza um hemicilindro de vidro com chumbo (Fig. 20.6).

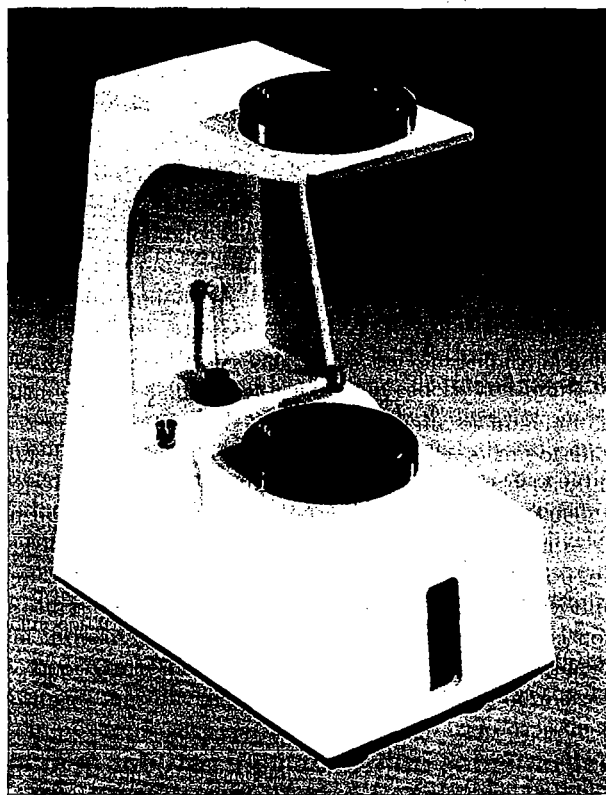



FIGURA 20.5 Polariscópio utilizado para distinguir materiais isotrópos de anisotrópos, determinar pleocroísmo e obter figuras de interferência (cortesia do Gemological Institute of America, GEM Instruments Corporation, Santa Monica, Califórnia).

* N. de R. T.: Uma técnica muito utilizada em gemologia é examinar minerais gemológicos, tanto brutos como lapidados, imersos em líquidos com índices de refração semelhantes ao da pedra, utilizando luz transmitida. Isto evita a reflexão e a refração da luz em fraturas e planos de clivagem, ou nas facetas das pedras lapidadas, permitindo uma melhor visualização do interior da pedra e a identificação de suas inclusões, ainda a informação principal e mais segura para determinar se uma gema é natural ou sintética.

FIGURA 20.6 Refratômetro gemológico (cortesia do Gemological Institute of America, GEM Instruments Corporation, *Santa Monica, Califórnia).*

Para fazer a medida do **IR**, uma faceta da gema, geralmente a mesa, é colocada sobre a superfície plana e polida do refratômetro, junto com um líquido de contato. A luz penetra no refratômetro e passa através do vidro hemicilíndrico, atingindo a pedra examinada com vários ângulos de incidência. Quando os raios de luz incidem na pedra com um ângulo superior ao ângulo crítico para a reflexão, eles são totalmente refletidos de volta pelo vidro hemicilíndrico e direcionados para uma escala. A imagem dessa escala é refletida por um espelho e observada através de uma lente ocular (Fig. 20.7). A linha que separa o campo iluminado do campo escuro da escala marca o valor do índice de refração da gema, que pode ser lido diretamente na escala (Fig. 20.7b).

O líquido de contato utilizado em um refratômetro comum, com **IR** de 1,81, é uma mistura de iodeto de metileno com enxofre e tetraiodoetileno. Como o líquido de contato deve ter um índice de refração maior do que o da gema, o valor máximo de **IR** passível de ser lido é em torno de 1,80. *Precaução:* líquidos de contato com **IR** maior do que 1,78 não devem ser utilizados. Eles são corrosivos e danificam o vidro do refratômetro. No entanto, eles podem ser utilizados em refratômetros em que o vidro com chumbo é substituído

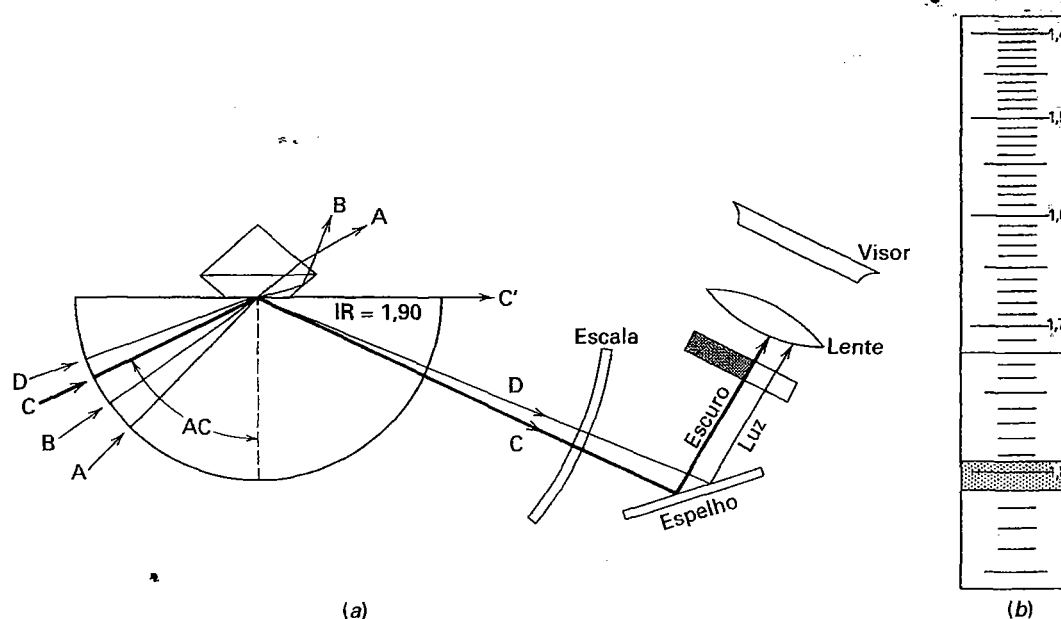



FIGURA 20.7 Esquema de funcionamento de um refratômetro. (a) Diagrama esquemático mostrando a luz penetrando em um refratômetro e atingindo uma gema (espinélio) com vários ângulos de incidência. Os raios de luz *com ângulos de incidência menor do que o ângulo crítico para a reflexão (AC) passam através da gema. Os raios de* luz com ângulos de incidência maiores do que AC, são totalmente refletidos através do hemicilindro. (b) Imagem da escala como vista através do sistema óptico do refratômetro, no caso mostrando uma leitura de IR=1,720, valor do IR do espinélio. A sombra mais fraca vista a IR=1,81 deve-se ao índice de refração do líquido de contato.

por zircônia cúbica (**IR** = 2,16), que é quimicamente inerte. Neste caso, utilizando um líquido de contato com **IR** = 2,10, pode-se fazer leituras de em gemas com **IR** até 2,08.

Gemas Anisótropas O refratômetro pode ser utilizado para a determinação de índices de refração em gemas isótropas e anisótropas.

As gemas monaxiais geralmente exibem dois bordos de sombra no refratômetro, uma correspondente à vibração do raio *O*, e a outra correspondente à vibração do raio *E*. Se a pedra é girada sobre a janela de vidro do refratômetro, um valor fica constante, correspondendo a ω, o IR do raio *O*. O outro valor varia conforme a pedra é girada, resultante do raio *E*, fornecendo valores de ϵ'. O valor real de ϵ é lido quando os dois índices lidos apresentam a maior discrepância. A diferença entre esses valores máximo e mínimo lidos corresponde à birrefringência. A pedra é opticamente positiva se $\omega < \epsilon$, e negativa se $\omega > \epsilon$. Se a faceta da gema utilizada para a leitura dos índices de refração é perpendicular ao eixo óptico (nesse caso o eixo *c* do cristal), as duas leituras serão sempre constantes. Neste caso, deve-se tentar fazer a leitura em outra faceta da gema para determinar qual valor é fixo e qual é o variável e assim poder determinar o sinal óptico da pedra.

As pedras biaxiais também exibem dois valores para os índices de refração, mas neste caso, ambos variam conforme a pedra é girada sobre a janela do refratômetro. O valor máximo lido é γ, o valor mínimo lido é α, e a diferença entre ambos corresponde à birrefringência da pedra. Para determinar o sinal óptico, é necessário conhecer o terceiro índice de refração (β). Para $(\gamma - \beta) > (\beta - \alpha)$, o sinal óptico é positivo e se $(\gamma - \beta) < (\beta - \alpha)$, o sinal óptico é negativo. Quando a gema é girada sobre o refratômetro, o valor de β pode ser determinado da seguinte maneira: (1) o menor valor lido na posição de giro da pedra em que foi feita a leitura do maior índice de refração, ou (2) o maior valor lido na posição da pedra em que foi feita a leitura do menor índice de refração. Se (1) é menor do que o valor médio entre α e γ, β está mais perto de α do que de γ, e, portando, o sinal óptico dessa gema é positivo; se (2) é maior do que a média dos valores lidos, β está mais perto de γ do que de α e portanto a gema é biaxial negativa. Se nenhuma das leituras ultrapassar a média, os índices devem ser lidos novamente em outra faceta da gema a fim de determinar o seu sinal óptico.

Dispersão da luz

O índice de refração varia conforme o comprimento de onda da luz, sendo menor para a luz vermelha do que para a luz violeta, um fenômeno chamado dispersão. A dispersão pode ser uma característica importante para as gemas e é expressa por um número que representa a diferença entre os valores de **IR** da luz vermelha e da luz violeta. O valor da dispersão para o diamante é de 0,044, enquanto para o quartzo esse valor é de 0,013. Este valor alto para o diamante é responsável pelo seu fogo, visto como *flashes* de cores nas pedras lapidada. Se é utilizada luz branca para medir os IR de uma gema, a separação entre a parte iluminada e a escura na escala, não será uma linha, mas uma banda de cores espectrais, devido à dispersão sofrida pela luz. Para leituras mais precisas, é necessário utilizar luz monocromática, sendo utilizado como padrão a luz do sódio. Os valores de IR para os diferentes minerais que são geralmente informados na literatura correspondem a essa luz monocromática de sódio.

Dicroscópio

A luz, ao passar através de um mineral anisótropo, terá diferentes comprimentos de onda absorvidos conforme a direção em que se desloca. Isto poderá ser evidenciado somente como uma diferença na intensidade de um determinado comprimento de onda, mas frequentemente diferentes comprimentos de onda são absorvidos em cada direção de propagação, resultando em variações de cor características para cada gema. Esse fenômeno é chamado de *dicroísmo* nos cristais uniaxiais (pág. 325) e *pleocroísmo* nos cristais biaxiais (pág. 330), apesar de o termo *pleocroísmo* ser utilizado comumente para ambos os casos.

As gemas monoaxiais com somente dois raios, *O* e *E*, podem mostrar somente duas cores de pleocroísmo, que variam como os índices de refração. Quando a luz se desloca paralelamente ao eixo óptico, somente uma cor é visível, aquela correspondente ao raio *O*. A cor correspondente ao raio *E* é mais intensa quando a luz se desloca perpendicularmente ao eixo óptico. Em algumas gemas monoaxiais, a diferença pode se mostrar apenas na intensidade da cor. Por exemplo, na turmalina verde, a absorção do raio *O* é muito maior do que a absorção do raio *E* ($O > E$ ou $\omega > \epsilon$). Quando a absorção resulta em cores diferentes, para cada direção de vibração de uma raio de luz, é emitida uma cor diferente. Por exemplo, na esmeralda, segundo O (ω) é emitida luz verde-amarela e segundo *E* (ϵ) é emitida luz verde-azul. Nos cristais biaxiais, a absorção da luz é diferente para cada uma das principais direções cristalográficas, *X*, *Y* e *Z*. Por exemplo, a alexandrita, variedade de crisoberilo, tem um pleocroísmo forte expresso por vermelho em *X* (α), laranja em *Y* (β) e verde em *Z* (γ).

Uma vez que as cores do pleocroísmo resultam de raios de luz vibrando perpendicularmente entre si, é possível se observar somente uma das cores, eliminando o raio de luz que produz a outra cor. Isto pode ser feito com um polariscópio, rotacionando a pedra até ficar em uma posição de extinção. Retira-se então o polarizador superior e observa-se a cor somente com um dos polaroides. Se a pedra é pleocroica, uma cor diferente (ou intensidade de cor diferente) será observada com uma rotação de 90 graus. Uma gema pleocroica, seja monaxial ou biaxial, não apresentará variação de cor se for observada com a luz sendo transmitida perpendicularmente a um dos eixos ópticos. Dessa forma, em um teste para pleocroísmo deve-se observar a pedra com a luz sendo transmitida em diferentes direções.

O dicroscópio é um equipamento simples muito utilizado pelos gemólogos para identificar o pleocroísmo. O instrumento consiste em um tubo de metal com uma abertura quadrada ou retangular em uma extremidade e uma lente na outra. Dentro do tubo está inserido um pedaço alongado de calcita óptica clivada (espato-da-islândia). Devido à forte dupla refração da calcita, duas imagens da abertura são observadas através do instrumento. (Figura 20.8). Se uma pedra pleocroica é colocada sob uma fonte de luz branca e observa-

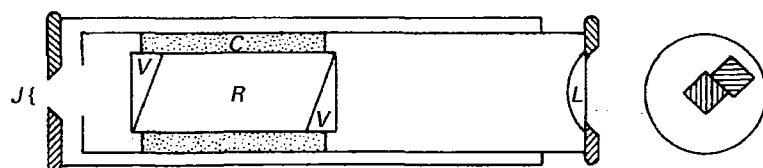



FIGURA 20.8 Seção esquemática de um dicroscópio. *R* é um romboedro de calcita preso dentro de um tubo de metal com uma cortiça, *C*. Prismas de vidro, *V*, são cimentados à calcita para auxiliarem na transmissão da luz. Na direita do desenho observa-se uma dupla imagem da janela, *J*, como visto através da lente *L*.

da através do dicroscópio, as duas imagens exibirão diferentes cores. Apesar de se poder ver as mesmas cores com um polariscópio, com o dicroscópio elas podem se vistas simultaneamente e comparadas entre si de forma mais fácil.

Filtros de cor

Uma gema colorida absorve certos comprimentos de onda da luz branca e a cor resultante é uma combinação dos comprimentos de onda não absorvidos. Para o olho humano, duas gemas podem apresentar a mesma cor, mas na realidade a cor de uma pode ser resultante de uma mistura de determinados comprimentos de onda e a cor da outra gemas pode ser o resultado do somatório de outros comprimentos de onda. Os filtros de cor podem mostras essa diferença e por isso são um instrumento adicional na identificação de gemas.

O filtro mais comumente utilizado é o de Chelsea, às vezes também denominado de "filtro de esmeralda", porque sua principal utilização é distinguir esmeralda de outras gemas verdes e de suas imitações. O filtro transmite somente a luz vermelha e uma banda da porção verde-amarela do espectro. A esmeralda transmite também a luz vermelha, mas absorve alguma parte do verde-amarelo. Logo, uma esmeralda quando observada através desse filtro, iluminada por uma luz incandescente clara, aparecerá vermelha. A maioria de outras gemas verdes, assim como vidro verde utilizado como imitação de esmeralda, absorve o vermelho e por isso aparece verde sob o filtro. Apesar de ser um teste bastante útil na identificação de esmeralda, deve ser utilizado com precaução, porque outras gemas verdes, como a esmeralda sintética, podem aparecer vermelhas e a cor da esmeralda de algumas localidades pode não sofrer modificação.

Espectroscópio

O espectroscópio utilizado pelos gemólogos consiste essencialmente em um tubo de metal com uma fenda ajustável em um lado e uma janela de observação do outro. Dentro do tubo, existe uma lente para focar a fenda, além de uma série de prismas, como mostrado na Fig. 20.9. Quando a fenda é direcionada para uma fonte de luz branca, observa-se um feixe de luz com todas as cores do arco-íris, composta por todos os comprimentos de onda do espectro eletromagnético, com o vermelho em um extremo e o violeta no outro. Diferentes porções do espectro podem ser focadas com mais precisão ajustando-se o sistema de foco da ocular.

Quando uma gema é colocada entre a fonte de luz branca e a fenda do espectroscópio, o espectro de cores contínuas continua visível, mas ele será cortado por bandas ou linhas pretas, correspondendo à posição em que certos comprimentos de onda foram eliminados (Fig. 20.10). Isto é um espectro de absorção. As bandas ou linhas pretas ocorrem nas mesmas posições das bandas ou linhas claras de um espectro de emissão, mas não são tão definidas. A distribuição das bandas de absorção depende dos elementos químicos presentes no mineral e fornece informações que auxiliam na identificação de certas gemas. As bandas ou linhas resultantes da presença dos elementos maiores ou menores que atuam como corantes em geral são bem visíveis. Em alguns casos, com as informações obtidas com o espectroscópio, pode-se diferenciar uma gema natural de uma sintética ou determinar se a cor é natural ou se foi induzida artificialmente.

Difração de raios X

Dentre os vários métodos de identificação de minerais, um dos que fornecem as informações mais conclusivas é o que utiliza raios X, obtendo-se uma fotografia da reação ou um difratograma, ambos feitos a partir da análise do mineral pulverizado (pág. 334). Assim, no estudo de um mineral, este é frequentemente o primeiro teste a ser feito, e muitas vezes o único, mesmo que outros testes mais simples possam ser realizados.

Já no estudo de uma gema, ocorre o contrário. Frequente recorrer-se aos raios X somente se todos os outros testes fa-

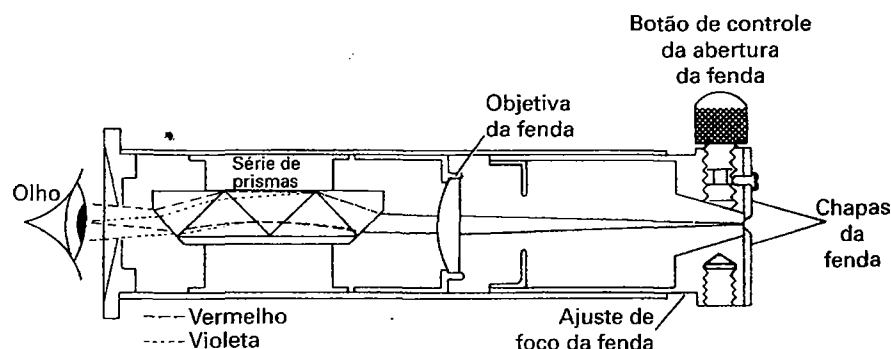



FIGURA 20.9 Seção esquemática de um espectroscópio de prismas com visão direta, do tipo fabricado por R. e J. Beck, Londres.

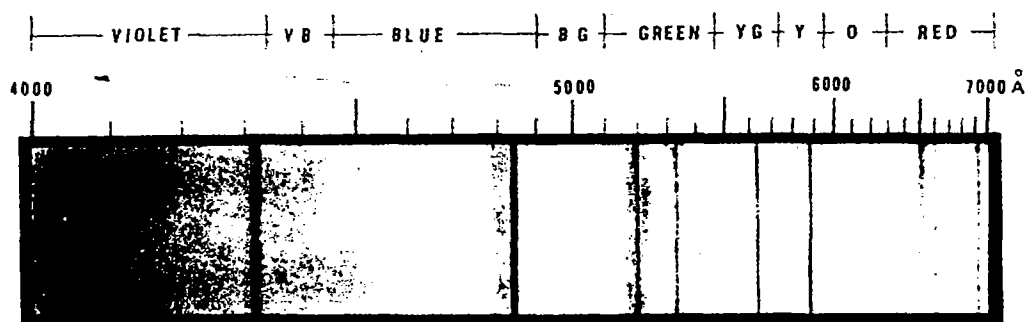



FIGURA 20.10 Espectro de absorção de um diamante amarelo pálido. Observado através do espectroscópio, o *background* será um espectro contínuo do violeta até o vermelho, cortado por linhas pretas (cortesia do Gemological Institute of America, Santa Monica, California).

lharem, pois é um teste que requer a destruição de uma parte da amostra. Em casos extremos, pode-se raspar com muito cuidado uma pequena porção da parte inferior de um cabochão ou da cintura de uma pedra facetada, o que em geral já é suficiente para se montar uma pastilha de pó para análise por raios X.

Síntese de materiais gemológicos

Durante o século XX, estudos de laboratório resultaram na síntese de uma série de minerais. A maioria destas sínteses produzem agregados minerais de granulação muito fina ou pequenos cristais, mas algumas desenvolvem cristais maiores que são muito semelhantes às gemas naturais, tanto na sua composição química quanto na estrutura cristalina e propriedades físicas, o que torna sua identificação bastante difícil.

Os métodos de síntese são variados, dependendo do que se quer produzir. Algumas técnicas foram desenvolvidas para produzir somente um tipo de gema (p. ex., opala e diamante), enquanto outras são utilizadas para produzir diversos tipos de minerais. Os métodos mais comuns são discutidos a seguir, seguidos de comentários sobre os materiais gemológicos sintéticos mais importantes. São incluídos não só minerais sintéticos, mas também aqueles produtos artificiais, que não possuem um equivalente natural.

Processo Verneuil

Em escala comercial, a síntese de gemas iniciou-se em 1902. Naquele ano, Augusto Verneuil anunciou que conseguiu sintetizar rubis pelo método de fusão na chama, com tamanho e pureza suficientes para serem lapidados. Uma indústria que passou a utilizar a técnica de Verneuil cresceu rapidamente e em uma década foram produzidos milhões de quilates de rubi e de safira, incolor e em várias cores. Posteriormente foram produzidos espinélio (1920) e rutilo (1947) através do mesmo processo. Até os dias de hoje, o processo básico criado por Verneuil, com algumas modificações, continua a ser um dos principais métodos de produção de gemas sintéticas.

No processo Verneuil, um pó com a composição química do mineral que se quer produzir (para o rubi, Al_2O_3, mais um corante) é fundido ao passar por uma chama produzida pela mistura de oxigênio e hidrogênio. Gotas desse material fundido caem sobre uma cerâmica e, ao resfriarem, formam um cristal com um formato de uma pequena cenoura, denominado de *pêra de fundição* (*"boule"*). A maioria dos cristais produzidos por este método contém pequenas bolhas de gás, que podem ser esféricas ou alongadas. Também é comum a presença de estrias curvas, resultantes da sucessão de camadas do material fundido que vão se espalhando sobre o *boule* em crescimento. A identificação dessas características – bolhas de gás e linhas de crescimento curvas – são sinais seguros de que se trata de uma gema sintética.

Processo Czochralsky

Por esse processo, conhecido também como *crystal pulling*, podem ser criados cristais grandes e de boa qualidade, com diferentes composições químicas, incluindo o coríndon. Uma mistura fundida com a composição do mineral que se quer produzir é colocada em um cadinho de irídio. Um fragmento de um cristal que serve como "semente" é colocado na extremidade de uma haste giratória e esta é colocada dentro dessa solução fundida e então lentamente vai sendo retirada. Durante a ascensão da haste, ocorre uma cristalização contínua do material em torno da "semente", formando um cristal cilíndrico. Nesse processo, podem cristalizar cristais de rubi com até 40 cm de comprimento e 5 cm de diâmetro.

Crescimento em fluxo

Neste método, um pó com composição do cristal que se deseja produzir é misturado com um solvente sólido (o "fluxo") que tem um ponto de fusão relativamente baixo. Essa mistura é aquecida dentro de um cadinho até que o solvente se funde e, nesse estado de fusão, dissolve o outro material pulverizado. Depois de essa fusão estar completa e totalmente misturada, inicia-se um lento processo de resfriamento. Ao atingir uma temperatura crítica, se formam núcleos de cristalização do mineral que se quer produzir, que gradualmente aumentam de tamanho à medida que a temperatura cai. Muitos materiais gemológicos, incluindo esmeralda e rubi, são produzidos por este método.

Crescimento hidrotermal

Na natureza, muitos minerais cristalizam a partir de soluções quentes ricas em elementos químicos, mantidos em solução a temperaturas altas. Esses elementos são precipitados à medida que a solução se desloca em direção à superfície da crosta, onde as temperaturas são mais baixas. Utilizando-se equipamentos que imitam as condições de temperatura e pressão elevadas encontradas na crosta, é possível reproduzir certos minerais em laboratório. O equipamento, denominado de autoclave ou "bomba", é um cilindro com paredes espessas de aço, fechado em uma extremidade. Para preparar uma autoclave para o crescimento de quartzo, por exemplo, pedaços de quartzo puro são colocados na sua base, para servir como fonte de sílica, e finas placas de quartzo puro são colocadas como sementes na parte superior. A bomba é então preenchida com 85% com água que contém um catalisador para aumentar a solubilidade dos fragmentos de quartzo. Após ser selada, a bomba é aquecida a 400°C na parte inferior e a 340°C na parte superior. À medida que a temperatura vai aumentando, a água se expande e preenche completamente a autoclave, e a pressão aumenta também atingindo valores entre 1.300 a 2.000 bars. A corrente de convecção criada pela diferença de temperatura entre a base e o topo do cilindro faz com que a solução se movimente dentro da bomba, carregando sílica dissolvida do material fonte. Quando a solução atinge a zona de temperatura mais baixa, a sílica se deposita nas sementes. O quartzo é o mineral sintético mais comum produzido por meio deste método, apesar de rubi e esmeralda serem cristalizados também por este método.

Tratamento de gemas

A cor de muitos minerais gemológicos pode ser modificada ou melhorada por vários "tratamentos". A mudança da cor em alguns minerais é temporária, durando apenas alguns dias ou semanas, mas em outros é permanente, resultando em uma cor idêntica à de uma gema natural. Os principais métodos são tingimento, tratamento térmico e irradiação, sendo que para algumas gemas, pode ser utilizada uma combinação de tratamento térmico e irradiação.

Tingimento

Um procedimento antigo e bastante comum para modificar a cor de uma gema é submetê-la a um processo de tingimento. No entanto, somente algumas gemas apresentam permeabilidade suficiente que permita a entrada de soluções com pigmentos. Assim, o tingimento é utilizado de forma eficaz em gemas como calcedônia, jade e turquesa.

Tratamento térmico

Já se sabe há bastante tempo que o aquecimento de determinadas gemas pode modificar sua cor ou gerar cor em uma pedra incolor. É provável que a maioria, senão todos os materiais gemológicos, já tenha sido submetida a testes de tratamento térmico, tanto em ambiente oxidante como em ambiente redutor, com o objetivo de melhorar seu aspecto. No entanto, somente alguns desses materiais reagiram de forma favorável, existindo alguns em que inclusive houve uma piora na qualidade da cor após o aquecimento. As gemas em que o tratamento térmico é mais eficiente são o zircão, quartzo, berilo, topázio e zoisita (tanzanita).

Irradiação

A irradiação tem produzido mudanças de cor agradáveis em várias gemas, mas em somente algumas a nova cor produzida se torna permanente. Existem diversas fontes de irradiação utilizadas: raios X, partículas alfa de cíclotrons, nêutrons de pilhas atômicas e radiação gama de cobalto 60. A irradiação se mostrou mais eficiente para provocar mudanças de cor marcantes em diamante, topázio e quartzo.

Gemas sintéticas e tratadas

As gemas que têm sido sintetizadas e aquelas que melhor têm respondido a diferentes tipos de tratamentos estão listadas abaixo, designado-se com *s* as sintéticas e por *t* as tratadas.

Berilo (*s*, *t*)	Quartzo (*s*, *t*)
Crisoberilo (*s*)	Rutilo (*s*)
Coríndon (*s*, *t*)	Espinélio (*s*)
Diamante (*s*, *t*)	Topázio (*t*)
Jade (*t*)	Turquesa (*s*, *t*)
Opala (*s*, *t*)	Zoisita (*t*)

Essas gemas são descritas a seguir de forma resumida, apresentando-se o método pelo qual são sintetizadas e/ou tratadas. Também são mencionados, com o termo "imitação", os materiais tanto naturais quanto sintéticos que algumas vezes são utilizados para imitar gemas naturais.* Apesar de o vidro ser utilizado como imitação de muitas gemas, ele não aparece citado entre os materiais assim usados. Desse modo, os gemólogos devem estar atentos à possibilidade de que um material gemológico possa ser um vidro. Apesar de o vidro poder exibir na maioria das vezes uma cor muito semelhante à gema que está imitando, ele pode ser facilmente identificado por suas propriedades físicas e ópticas.

Berilo

Síntese. O berilo foi cristalizado sinteticamente para imitar esmeralda, devido ao alto valor dessa gema quando comparado especificamente com outros berilos gemológicos. A esmeralda tem sido sintetizada com sucesso tanto pelo processo de crescimento em fluxo quanto pelo método hidrotermal. Além disso,

* N. de R.T.: Gemólogos brasileiros fazem uma recomendável distinção entre substituto e imitação. Substituto é uma substância gemológica natural que, por sua semelhança com outra de maior valor, é usada no lugar desta (p. ex., citrino é substituto do topázio, cristal de rocha é substituto do diamante). Imitação é um material total ou parcialmente fabricado pelo homem com o intuito de imitar gemas (p. ex., vidro, plástico). Imitação produzida com o intuito de iludir o consumidor caracteriza uma falsificação.

foi desenvolvido um processo hidrotermal especial (o processo Lechtleiner) pelo qual pode-se fazer crescer uma fina camada de esmeralda sintética sobre um berilo incolor lapidado.

A maioria dos cristais de esmeralda natural não é fluorescente, mas a esmeralda sintética emite luz vermelho-escura quando examinada sob luz ultravioleta de onda longa. Além disso, a maioria dos cristais de esmeralda natural fica vermelha através do filtro de Chelsea, enquanto a maioria das sínteses e das imitações ficam verdes.* Infelizmente, nenhum desses testes é inequívoco. Esmeralda sintética produzida pelo método de crescimento em fluxo contém inclusões que indicam sua origem sintética. Os índices de refração e o peso específico da esmeralda natural e da produzida por diferentes processos de síntese podem diferir um pouco, como mostrado a seguir.

Tipo de esmeralda	ω	ε	*d*
Natural (Colômbia)	1,583	1,577	2,71-2,77
Hidrotermal	1,573	1,568	2,66-2,70
Fluxo (algumas)	1,579	1,571	2,65-2,68
Fluxo (normal)	1,564	1,561	2,65-2,66

Tratamento. Gemas de cor verde, amarela e rosa geralmente são de cores naturais, mas o azul profundo de muitos cristais de água-marinha geralmente é produzido por tratamento térmico de berilo verde-amarelado. Esmeralda com fraturas nas superfície em geral são tratadas com óleo, isto é, imersas em um óleo com mesmo índice de refração. As fraturas preenchidas com esse óleo são obscurecidas e em geral a cor se torna mais intensa.

Imitações. Uma gema composta, *triplet*, é feita de pavilhão e coroa de berilo incolor (ou espinélio sintético incolor) e entre eles é colocada uma camada de cimento verde.

Crisoberilo

Síntese. A alexandrita, uma variedade de crisoberilo que é verde à luz natural e vermelha em luz incandescente, foi sintetizada pelo método de crescimento em fluxo. As propriedades desse material sintético, incluindo a mudança de cor, são muito semelhantes ao dos cristais naturais.

Imitações. Coríndon sintético e também espinélio sintético (este em menor quantidade) são fabricados com características de alexandrita. No entanto, a mudança de cor nessas gemas sintéticas é menos marcante do que na pedra natural e, além disso, exibem um vermelho com tonalidade violeta à luz artificial e um verde-acinzentado à luz do dia.

Coríndon (rubi e safira)

Síntese. A maioria do coríndon sintético é produzida pelo método Verneuil. Essa síntese é principalmente de rubi, mas também de safira incolor e em várias cores, algumas delas não encontradas em safira natural. A safira sintética com cores de outras gemas em geral é comercializada erroneamente com o nome daquela gema. Por exemplo, a safira violeta é chamada de "ametista" e a safira amarela de "topázio". Desde 1947, rubi e safira azul estrelados são fabricados pelo método Verneuil. Lapidados em cabuchão, rivalizam em beleza com seus equivalentes naturais. Pequenas bolhas de ar e estrias de crescimento curvas são características marcantes do coríndon produzido pelo processo Verneuil.

O coríndon é sintetizado também pelo processo hidrotermal, além do processo Czochralsky e de crescimento em fluxo. O rubi sintetizado pelo método de crescimento em fluxo não apresenta as características típicas do rubi Verneuil e a sua identificação como gema sintética é muito difícil, às vezes impossível. Ainda, na maioria das vezes a cor do rubi sintético é muito semelhante à do rubi natural e por essa razão seu preço pode atingir valores bastante elevados.

Tratamento. A cor de alguns cristais de rubi e de safira azul pode ser melhorada por tratamento térmico. A safira cinza, se tratada termicamente em um ambiente gasoso adequado, muda a cor para um azul profundo. Também é possível se produzir uma camada superficial colorida por difusão de impurezas (p.ex., TiO_2) dentro de uma pedra durante um tratamento térmico.

Diamante

Síntese. A General Electric Company sintetizou diamante pela primeira vez em 1955, utilizando equipamento de alta pressão e alta temperatura (ver Quadro 15.2). Apesar de terem produzidos somente cristais muito pequenos, sem qualidade gemológica, este fato assinalou o início de fabricação do diamante sintético para uso na indústria. Em 1980, o diamante já era sintetizado em vários países, com uma produção anual de mais de 100 milhões de quilates. Em 1970, a General Electric anunciou a produção de diamante sintético de qualidade gemológica, com tamanho suficiente (em torno de 1 ct) para ser lapidado. Geralmente o diamante sintético com até 3 ct é vendido a preços inferiores ao do diamante natural.

Tratamento. A cor do diamante pode ser modificada ou induzida pelo tratamento térmico ou por irradiação. No início do século XX, o diamante era colorido de verde pela exposição à radiação de componentes do elemento químico rádio. Esse tratamento, no entanto, não induz somente a criação de cor, mas deixa a pedra radioativa, o que é prejudicial à saúde. Hoje é obtida a cor verde em diamante sem que a pedra fique radioativa por tratamento em reatores nucleares e em cíclotrons. O tratamento térmico posterior dessas pedras irradiadas muda a cor para amarelo ou castanho. A cor azul tem sido induzida também no diamante por bombardeamento eletrônico de alta energia. Distinguir se a cor de um diamante é natural ou se foi induzida por irradiação é um problema muito difícil para os gemólogos.

Imitações. Durante muito tempo, várias gemas incolores foram utilizadas como imitações do diamante. No entanto, suas propriedades e as do diamante são tão diferentes,

* N. de R.T.: A esmeralda sintética pode também ficar vermelha sob o filtro de Chelsea, mas exibe uma tonalidade vermelho-alaranjada fulgurante, diferente do vermelho da esmeralda natural. Essa característica permite, na maioria das vezes, distinguir a esmeralda natural da sintética.

que se torna relativamente fácil o seu reconhecimento. O zircão, com índice de refração alto e forte dispersão da luz é a gema natural mais parecida com o diamante, mas é birrefringente. Com a fabricação de materiais gemológicos que não têm equivalentes naturais, a identificação das imitações do diamante se tornou mais difícil. Estes materiais estão descritos resumidamente no final deste capítulo, sob o título "Materiais gemológicos manufaturados sem equivalentes naturais". Estes materiais e os minerais utilizados como imitações do diamante estão listados na Tabela 20.2, com algumas propriedades diagnósticas. Para comparação, as propriedades do diamante aparecem listadas antes.

Jade

Jade não é um mineral, mas um nome que designa tanto o piroxênio e a jadeíta quanto uma variedade do anfibólio tremolita-actinolita, conhecida como nefrita. Apesar de os dois tipos de jade serem muito diferentes mineralogicamente, é bastante difícil diferenciar um do outro.

Tratamento. A jadeíta pode ocorrer em várias cores, mas a mais valorizada é a que possui uma cor verde intensa semelhante à da esmeralda, denominada de jade "imperial". A jadeíta branca tem sido tingida de verde, para simular essa variedade. Observando-se à lupa, é possível ver a cor verde distribuída ao longo de veios e circundando grãos.

Imitação. Muitos minerais são utilizados como substitutos do jade, sendo alguns deles muito parecidos com essa gema, como a vesuvianita maciça verde, chamada de *californita*; a granada grossulária maciça; e particularmente, a *bowenita*, um tipo de serpentina verde-amarelada translúcida. Outros substitutos mais facilmente distinguíveis devido à sua dureza menor são a *pseudofita*, uma clorita maciça; *agalmatolito*, uma variedade compacta de talco ou de pirofilita; e *verdita*, uma rocha verde contendo moscovita cromífera verde.

Opala

Síntese. A determinação em 1964 de que a opala é constituída de um empacotamento de esferas de sílica (pág. 51), abriu a possibilidade de sintetizar esse material. Desenvolvendo um processo que reproduz muito próximo essa estrutura, Pierre Gilson produziu opala sintética em 1974. Essa síntese tem propriedades físicas e químicas, incluindo a variação de cores, que são idênticas às da opala natural, tornando muito difícil a sua identificação. No entanto, observada ao microscópio, sob luz transmitida, a opala sintética exibe uma estrutura em mosaico não existente na opala natural.

Tratamento. Um jogo de cores pode ser induzido em certas amostras de opala mergulhando o mineral em água, o que aparentemente preenche os espaços vazios entre as esferas. Mas esse efeito desaparece quando a água sai da amostra. Algumas vezes, consegue-se reter a água e, portanto, o jogo de cores, impregnando a opala com parafina ou plástico.

Imitações. Um material simulando opala é basicamente um vidro que inclui plaquetas de onde emanam os reflexos de luz colorida. Esse material pode ser distinguido da opala pelo seu índice de refração mais alto (1,49 -1,51) e peso específico maior (2,41 – 2,50). Esse material tem também um conteúdo menor de água (opala natural tem 5 a 15%) e tipicamente contém o elemento químico zircônio. Uma imitação de opala mais real é feita de esferas de plástico embebidas em uma matriz plástica, mas esse material tem dureza e índice de refração muito menores do que os da opala.

Quartzo

Síntese. Os esforços para sintetizar quartzo durante a Segunda Guerra Mundial tiveram sucesso em 1947, quando foram produzidos pelo processo hidrotermal cristais com qualidade óptica e grandes o suficiente para serem utilizados com fins científicos. Desde então, a produção de quatrzo sintético

TABELA 20.2 Propriedades do diamante e de suas imitações

Material	IR*	Disp.†	Opt.‡	d§	D
Diamante	2,42	0,044	I	3,52	10
Rutilo (sin.)	2,75±	0,33	A	4,26	6
Titanato de estrôncio‖	2,41	0,19	I	5,13	$5\frac{1}{2}$
Zircônia cúbica‖	2,16	0,06	I	5,9±	8
GGG‖	1,97	0,038	I	7,02	7
Zircão	1,95±	0,039	A	4,70	7+
YAG‖	1,83	0,028	I	4,55	8+
Safira (nat., sin.)	1,77	0,018	A	4,02	9
Espinélio (sin.)	1,73±	0,020	I	3,64	8
Topázio	1,62±	0,014	A	3,5±	8
Berilo	1,58±	0,014	A	2,70	8
Quartzo	1,55	0,013	A	2,65	7

* IR é índice de refração médio; ± indica uma vaziação maior do que 0,01.
† Disp. é dispersão.
‡ I, isotrópo; A, anisotrópo.
d § é densidade relativa média; ± indica uma variação de 0,1 ou maior.
‖ Materiais manufaturados sem equivalentes naturais.
D é a dureza.

foi crescendo gradualmente, estimando-se sua produção mundial atualmente em 700 toneladas! A maioria desse quartzo é incolor e utilizada em ciência e tecnologia. Mas o quartzo colorido também é sintetizado, produzindo-se citrino, ametista e quartzo enfumaçado. O quartzo sintético nessas cores, quando lapidado, é extremamente difícil e às vezes impossível de ser distinguido do seu equivalente natural. Também são produzidos cristais com cores que o quartzo natural não apresenta, como, por exemplo, verde-escuro e azul intenso.

Geralmente na síntese de quartzo se utiliza uma placa de quartzo não geminado como semente de cristalização; isto faz com que a síntese resultante seja também de um mineral não geminado. Citrino e ametista natural geralmente apresentam a geminação da lei Brasil (geminação óptica). Logo, a identificação dessa geminação é uma marca segura de que se trata de um cristal natural.

Tratamento. A maioria dos cristais incolores de quartzo, tanto naturais quanto sintéticos, ficam enfumaçados quando irradiados, mas voltam a ser incolores quando aquecidos. Com tratamento térmico, a ametista geralmente se transforma em um citrino castanho-alaranjado e em alguns casos fica verde. Em ambos os casos, a cor violeta da ametista retorna com irradiação.

Quartzo microcristalino tingido. Apesar de ágata e outros tipos de calcedônia ocorrerem em diferentes cores naturalmente, muitos desses materiais que são utilizados para ornamentação são na verdade tingidos. Dependendo do tipo de tingimento, uma ágata cinza a branca pode ficar preta ou adquirir cores como vermelho, rosa, amarelo, azul, púrpura ou marrom*. *Chert* tingido com cor azul semelhante ao lápis-lázuli já foi comercializado com o nome de "lápis suíço".

Rutilo

Apesar de o rutilo natural ser muito escuro para ser utilizado como gema, rutilo sintético gemológico é produzido utilizando o processo Verneuil desde 1947. Os *boules* que cristalizam são pretos, mas quando aquecidos em oxigênio, ficam transparentes e adquirem cor amarela pálida. No início de sua fabricação, o rutilo sintético foi muito empregado como substituto do diamante, mas hoje em dia é pouco utilizado. Com seu índice de refração (média de 2,75) e dispersão (0,33) extremamante altos, ele é muito diferente do diamante, sendo facilmente detectado. Além disso, sua alta birrefringência (0,278) provoca uma duplicação pronunciada das facetas do pavilhão, dando um aspecto como se a pedra estivesse riscada, característica relativamente fácil de se ver em gemas lapidadas.

Espinélio

O espinélio sintético é fabricado pelo processo Verneuil em uma grande variedade de cores que não são encontradas no mineral natural e, por essa razão, ele é mais utilizado para imitar outras gemas do que para imitar ele próprio. O mais comum é o espinélio sintético ser incolor, imitando o diamante, ou azul, imitando safira ou água-marinha. Pode apresentar também diferentes tons de verde, imitando turmalina, peridoto, esmeralda e crisoberilo. Ele também pode ser produzido com variação de cor para imitar alexandrita e uma variedade esbranquiçada é muito utilizada como imitação de pedra-da-lua.

O espinélio sintético apresenta linhas curvas de crescimento e bolhas de gás típicas do processo Verneuil. Seu índice de refração (1,73) e densidade relativa (3.64) são um pouco superiores ao do espinélio natural – 1,72 e 3,60 respectivamente.

Turquesa

Síntese. A turquesa sintética foi introduzida no mercado de gemas em 1972 por Pierre Gilson, com o nome de turquesa Gilson. Esse material sempre apresenta uma cor muito bonita e pode ser produzido com ou sem matriz. O método de fabricação, no entanto, não foi revelado até o momento.

Tratamento. A turquesa natural em geral é impregnada com óleo, parafina ou plástico, para melhorar sua cor e aumentar sua dureza. Esses tratamentos podem ser facilmente identificados tocando o material com uma agulha aquecida ao rubro.

Imitações. Vidro, calcedônia ou *chert* tingidos, materiais esmaltados e plástico são utilizados para imitar turquesa. A turquesa natural pulverizada, quando compactada e impregnada com plástico**, forma uma imitação muito parecida com a do material natural. Este material, quando escavado com uma faca, tende a ser mais facilmente cortado do que pulverizado.

Materiais gemológicos manufaturados sem equivalentes naturais

Materiais manufaturados que não têm equivalentes naturais foram usados inicialmente como substitutos do diamante; no entanto, as variedades coloridas desses materiais podem produzir também gemas muito atrativas. Incluido nesses produtos, aparece paradoxalmente um mineral chamado de "granada". No entanto, é apropriado colocar esses produtos manufaturados neste grupo, porque as "granadas" assim obtidas diferem química e fisicamente das naturais.***

Granada

A composição química da granada é expressa pela fórmula estrutural $A_3B_2(SiO_4)_3$. Uma série de íons diferentes pode ocupar o lugar de A e B, originando uma grande variação na composição química desses minerais. Nas granadas de laboratório, a estrutura geral é preservada, mas os espaços de A e B são ocupados por elementos incomuns, e o silício pode

* N. de R.T.: No Brasil, tinge-se a ágata frequentemente de verde também.

** N. de R.T.: Turquesa reconstituída.

*** N. de R.T.: O termo "mineral sintético" ou "gema sintética" é utilizado para os materiais produzidos em laboratório e que possuem um equivalente natural (p. ex.: quartzo sintético, esmeralda sintética, etc.). Já para os materiais produzidos em laboratório e que não possuem um equivalente natural, é utilizado o termo "mineral artificial" ou "gema artificial".

ser substituído por alumínio ou gálio. As "granadas" utilizadas como imitações do diamante têm em geral em sua composição elementos de terras-raras e são designadas pela abreviação "YAG" e "GGG", refletindo os elementos presentes.

YAG é uma "granada" de ítrio e alumínio (*yttrium aluminium garnet*), $Y_2Al_2(AlO_4)_3$. É isométrica, com as seguintes propriedades: **D**=8+, **d**=4,55, IR=1,833 e dispersão=0,028. Além de incolor, o YAG pode ser produzido nas cores vermelha, amarela, verde e azul.

GGG é uma "granada" de gadolínio e gálio (*gadolinium gallium garnet*), $Gd_3Ga_2(GaO_4)_3$. É isométrica, com as seguintes propriedades: **D**=6,5, **d**=7,05, IR=1,97 e dispersão=0,038. Devido ao seu índice de refração e dispersão mais altos, o GGG é um substituto do diamante mais expressivo do que o YAG. Ambos são produzidos pela técnica de crescimento em fluxo e pelo processo Czochralski.

Titanato de estrôncio - $SrTiO_3$

O titanato de estrôncio é produzido desde 1955 pelo processo Verneuil. Os *boules* são pretos logo que são fabricados, devido a uma deficiência em oxigênio, mas ao serem tratados termicamente em uma atmosfera oxidante, eles se tornam incolores. O titanato de estrôncio é isométrico, com **D** = 5,5 e **d** = 5,13. O IR é 2,41, apenas um pouco inferior ao do diamante (2,42), mas a dispersão (0,190), muitas vezes superior à do diamante (0,044), produz em pedras lapidadas um fogo excessivo. Além disso, devido à dureza inferior, é comum se observar ranhuras e as arestas das facetas em geral são arredondadas.

Zircônia cúbica

Desde sua introdução no mercado de gemas em 1976, a zircônia cúbica, às vezes abreviada como CZ, é a imitação mais importante do diamante. Ela é isométrica e tem as seguintes propriedades: **D** = 8, **d** = 5,9±, IR = 2,16± e dispersão=0,06. Devido a essas propriedades, a zircônia cúbica é usada como o principal substituto do diamante. Devido à sua alta dureza, ela apresenta um bom polimento e é resistente a arranhões. O índice de refração alto produz uma brilhância semelhante à do diamante e a dispersão, apesar de mais alta que a do diamante, não é excessiva.

Para produzir a zircônia, foi criado um método especial de síntese, conhecido como *skull melting* ou "fusão em cadinho frio". O ponto de fusão do ZrO (2750°C) é tão alto que cadinhos convencionais não podem ser utilizados. O *skull* é um tipo de cadinho, aberto no topo e com uma parede cilíndrica recoberta por tubos finos de cobre, por onde circula constantemente água para resfriamento. O material a ser fundido (pó de ZrO_2) é colocado neste recipiente e aquecido por rádiofrequência. A parte central começa a aquecer até atingir uma temperatura suficiente para fundir, o que não acontece próximo às paredes do recipiente, mantido a temperaturas mais baixas devido à água circulante. Ao ser resfriado, este material fundido provoca a cristalização de cristais de zircônia cúbica (o polimorfo cúbico de zircônia),* que crescem da base em direção ao topo. Para evitar que os cristais passem para a estrutura monoclínica, de baixa temperatura, um estabilizante composto por óxido de ítrio ou óxido de cálcio é adicionado ao pó de ZrO_2 que é fundido. O índice de refração e a densidade relativa desse material sintético podem variar conforme o tipo e a quantidade do estabilizador adicionado à mistura.

Referências e leituras adicionais

Anderson, B.W. 1990. *Gem testing*. 10th ed. Butterworth & Co., London.
Arem, J. E. 1987. *Color encyclopedia of gemstones*, 2nd ed. Van Nostrand Reinhold, New York.
Branson, O.T. 1976. *Turquoise, the gem of the centuries*. Treasure Chest Publications, Inc., Tucson, Arizona.
Gübelin, E. J., and J. I. Koivula. 1986. *Photoatlas of inclusions in gemstones*. ABC Edition, Zurich.
Harlow, G. E. (ed). 1998. *The nature of diamonds*. Cambridge University Press, Cambridge.
Hurlbut, C. S., Jr., and R. C. Kammerling. 1991. *Gemology*. Wiley, New York.
Keller, P. 1990. *Gemstones and their origins*. Van Nostrand Reinhold, New York.
Liddicoat, R.T. 1989. *Handbook of gem identification*. 12th ed. Gemological Institute of America, Santa Monica, California.
Nassau, K. 1980. *Gems made by man*. Gemological Institute of America, Santa Monica, California.
Schumann, W. 1997. *Gemstones of the world*. Rev. and expanded edition. Sterling Publishing Co., New York.
Sinkankas, J. 1959, 1976. *Gemstones of North America*, v. 1, 2. Van Nostrand Reinhold, New York.
Ward, F. 1993. *Diamonds*. Gem Book Publishers, Bethesda, Maryland.
———. 1993. *Emeralds*. Gem Book Publishers, Bethesda, Maryland.
———. 2001. *Jade*. Gem Book Publishers, Bethesda, Maryland.
Webster, R. 1994. *Gems*. 5th ed. Butterworth & Co., London.

* N. de R.T.: Na natureza, a zircônia ocorre como o mineral baddeleyíta.

CAPÍTULO

21 Assembleias Minerais: Introdução aos Tipos de Rochas

Fotografia de um afloramento de garbenschiefer *(um termo alemão para designar um xisto com uma textura semelhante a um tufo) consistindo em agregados fibrorradiados de hornblenda de cor verde-escura em uma matriz de granulometria fina, composta de moscovita e plagioclásio. A moeda com aproximadamente 15 mm de diâmetro serve de escala. Proveniente do Vale Stillup, Áustria. (Fotografia cortesia de Jane Selverstone, Universidade do Novo México, Albuquerque.)*

Na maioria dos cursos de mineralogia (ciência dos minerais), as espécies minerais selecionadas para estudo são predominantemente monominerálicas (o que significa consistirem em um único mineral). Tais espécies são mais adequadas para a avaliação e o estudo das suas propriedades físicas. Todos os espécimes minerais isolados foram especificamente selecionados a partir de tipos de rochas que geralmente contêm vários minerais. Na realidade, a maioria das rochas é composta não por um único mineral, mas por vários. Esses conjuntos de minerais são também chamados de assembleia mineral. As assembleias minerais refletem o ambiente de formação e geralmente são utilizadas como um parâmetro (ferramenta) diagnóstico. Pode-se dizer que assembleias minerais específicas são diagnósticas de tipos de rochas específicos. Minerais que ocorrem no mesmo ambiente são relacionados – este é um dos critérios para a classificação dos minerais no esquema usual.

As rochas podem ser divididas em três grupos primários: ígneas, sedimentares e metamórficas. As rochas ígneas cristalizam a partir de um magma; as sedimentares formam-se pela consolidação de sedimentos químicos ou mecânicos em temperaturas e pressões relativamente baixas; rochas metamórficas formam-se por recristalização no estado sólido de rochas pré-existentes sempre em temperaturas e pressões de uma faixa intermediária entre as de rochas ígneas e sedimentares. Uma breve revisão dos tipos mais comuns de rochas, bem como uma rápida dicussão da origem das várias rochas, fornece ao mineralogista uma introdução ao campo intimamente relacionado da petrologia (o estudo das rochas).

A petrologia requer a identificação dos minerais individuais de uma rocha, suas texturas, composições, abundância e os tamanhos dos grãos. Estas informações são fundamentais para o entendimento da origem da rocha, sua classificação, modificações posteriores e a sua associação com o ambiente tectônico na qual ela foi formada. Um petrólogo deve ter um sólido conhecimento de mineralogia e identificação de minerais. Além disso, deve ter familiaridade com os processos associados com a origem das rochas e com estudos experimentais que elucidam seu intervalo de estabilidade quanto à temperatura.

Rochas ígneas

Rochas ígneas correspondem a aproximadamente 95% dos 16 km mais superiores da crosta terrestre. Contudo, sua grande abundância na superfície da Terra é encoberta por uma camada relativamente fina, ainda que amplamente espalhada, de rochas sedimentares e metamórficas. As rochas ígneas cristalizam-se a partir de uma fusão silicatada denominada **magma**. As temperaturas (aproximadamente 600 a 1400°C) necessárias para a geração de magmas, obtidas a partir de experimentos laboratoriais e de vulcões ativos, sugerem que as fontes estão dentro da Terra. Um magma é composto predominantemente de O, Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na e K, mas também contém consideráveis quantidades de H_2O, CO_2 bem como compostos gasosos em menor quantidade: H_2S, HCl, CH_4 e CO. Em função desta composição global, há uma ordem definida de cristalização dos vários minerais constituintes, observada com o resfriamento do magma. Num magma consistindo predominantemente em O, Si, Mg e Fe, por exemplo, o mineral com o ponto de fusão mais elevado cristaliza primeiro. Assim, a olivina magnesiana (Mg_2SiO_4) cristaliza inicialmente sendo seguida pela cristalização de uma olivina mais rica em Fe (Fe_2SiO_4) (ver Figuras, 11.6a e 19.2)e cuja composição aproxima-se da faialita. Num magma que tem uma composição apropriada para a cristalização dos piroxênios, os orto e clinopiroxênios ricos em Mg (Fig. 18.15), como a enstatita e a augita diopsídica, irão cristalizar antes da hedenbergita e dos ortopiroxênios ricos em Fe cujos pontos de fusão são relativamente mais baixos. Naqueles magmas ricos no componente plagioclásio (Figs. 11.6b, 18.54 e 18.56), o plagioclásio rico em An irá cristalizar antes dos membros ricos em Ab. Todas as sequências de cristalização previamente mencionadas são o resultado de **reações contínuas** que ocorrem sob condições de equilíbrio entre a fusão e os cristais precipitados como uma função do decréscimo de temperatura. Se o equilíbrio químico não for mantido entre a fusão e os cristais durante o resfriamento, os cristais resultantes podem apresentar um *zoneamento composicional*. Isto é especialmente comum nos feldspatos do tipo plagioclásio e em membros da série dos piroxênios. Rochas ígneas também representam **reações de descontinuidade** que ocorrem em temperaturas razoavelmente definidas, contrastando com aquelas que ocorrem sob uma variação de temperaturas tais como as reações continuas. Nas rochas ígneas de composição total apropriada, é comum encontrar cristais precoces de olivina com borda ortopiroxênios tardios.

Cristais precocemente formados produzidos numa fusão em processo de resfriamento podem separar-se do líquido por deposição gravitacional ou podem ser removidos da fusão por deformação tectônica. Contudo, estes cristais podem não permanecer em equilíbrio com a fusão a partir da qual cristalizaram e então trocas sistemáticas irão acontecer na composição total do líquido magmático residual.

As reações continuas e descontínuas, bem como a separação do magma e dos cristais, originam o processo conhecido como **diferenciação magmática**. Este conceito foi inicialmente desenvolvido por N. L. Bowen com base nos seus estudos de texturas e de constituintes mineralógicos de muitos tipos de rochas ígneas e seus estudos experimentais correlacionados. Os silicatos das rochas ígneas ricos em Mg e Fe constituem uma série de grupos minerais que estão relacionados entre si por reações descontínuas. Por exemplo, olivina precocemente formada pode ser circundada por piroxênio; anfibólios originam-se à custa de faixas de piroxênio; e biotita pode ser formada como um produto de reação dos anfibólios precocemente cristalizados. Por outro lado, membros das séries dos plagioclásios representam uma série de reação contínua na qual o plagioclásio rico em An (anortita) cristaliza precocemente a partir de uma fusão, enriquecendo assim o líquido residual em alcalinos (Na e K). Isto leva a uma diferenciação química da fusão e a produção de mais feldspatos ricos em Na. A Fig. 21.1 ilustra esquematicamente o que é conhecido como a **série de reação de Bowen**. O magma de composição basáltica resfria e inicialmente cristalizam a olivina e o plagioclásio rico em An. Se estes minerais permanecem em contato com o magma, eles tendem a formar piroxênio e mais plagioclásio enriquecido em Ab (albita) e a rocha resultante será um gabro ou um basalto. Se, contudo, todos os cristais de olivina precoce e de plagioclásio rico em An forem removidos por precipitação, a composição final da fusão residual tenderá a tornar-se enriquecida em Si, Al, Fe^{+2}, álcalis e H_2O e CO_2. Esta fusão irá produzir uma assembleia mineral consistindo predominantemente em anfibólios, alguma mica, feldspato alcalino e SiO_2. Isto pode ser observado na Fig. 21.1, onde anfibólios, micas, feldspatos alcalinos e quartzo são os produtos do estágio final de cristalização de baixa temperatura. Estes inúmeros processos que causam a diferenciação magmática a partir de um magma inicial (parental) originam uma grande variedade de rochas ígneas. Estas rochas também exibem uma grande variedade de texturas. A textura de uma rocha está relacionada ao seu grau de cristalização, seu tamanho de grão e às relações espaciais e geométricas entre os seus vários constituintes.

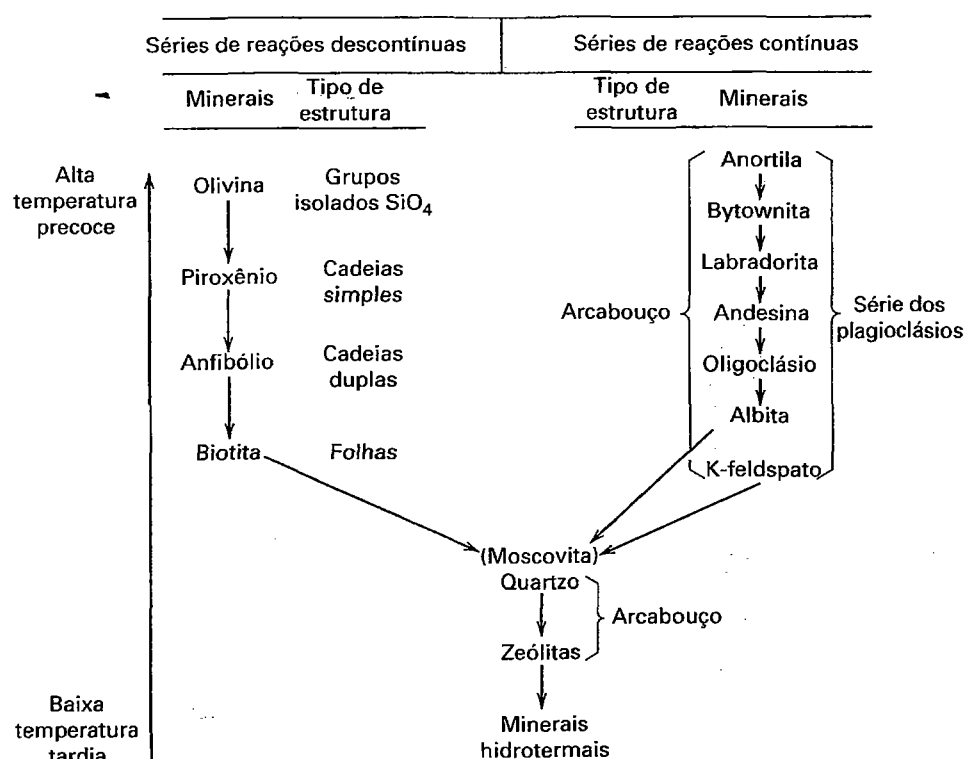



FIGURA 21.1 Série de reação de Bowen, mostrando mudanças tanto nos grupos minerais (em reações descontínuas) como na composição mineral (em reações contínuas) em função do decréscimo geral na temperatura durante a cristalização de um magma *em processo de resfriamento.*

Ocorrência geral e textura

As rochas **extrusivas** e as **intrusivas** são os dois grandes grupos de rochas ígneas. O primeiro grupo inclui aquelas rochas que atingiram a superfície da Terra em um estado fundido ou parcialmente fundido. Como os vulcões modernos produzem fluxos de lava que se esparramam na crosta da Terra a partir de um cone ou fratura, tais rochas **extrusivas** ou **vulcânicas** tendem a resfriar e a cristalizar rapidamente e o resultado final é um tamanho de grão geralmente pequeno. Se o resfriamento foi tão rápido a ponto de não permitir a formação nem mesmo de pequenos cristais, a rocha resultante será um **vidro** (um vidro não apresenta arranjo cristalino em larga escala). Geralmente, somente a análise microscópica de estampas petrográficas permite identificar os constituintes minerais finamente cristalizados das rochas extrusivas (veja Capítulo 13). Rochas **intrusivas** ou **plutônicas** são o resultado da cristalização de um magma que não conseguiu atingir a superfície da Terra. Intrusões magmáticas que se apresentam de forma discordante com as encaixantes são denominadas de **batólitos** (grandes) ou **plútons**, dependendo das suas dimensões e formato; quando a intrusiva é tabular e concordante é denominada de **soleira** (ou sill). Um magma situado a grande profundidade na crosta terrestre normalmente resfria lentamente e o tempo é suficiente para que os minerais cristalizem atingindo um tamanho considerável (mm-cm) originando a textura com granulometria variando de média a grossa. Os grãos minerais destas rochas podem então ser identificados a olho nu. Quando um magma se introduz sob a forma de **diques** (corpos tabulares discordantes), as texturas são geralmente mais finas do que aquelas das rochas plutônicas, porém mais grossas em relação as rochas vulcânicas; estas rochas de textura intermediária são denominadas de **hipoabissais.**

Algumas rochas ígneas apresentam uma distribuição bimodal para o tamanho de grão, pois minerais em cristais de grandes dimensões podem estar mergulhados numa porção de granulometria mais fina. Estes cristais maiores são denominados de *fenocristais* e a parte mais fina de *matriz* (veja Fig. 19.80) Estas rochas são denominadas de **pórfiros.** Os fenocristais podem apresentar dimensões variáveis desde um ou mais centimetros até poucos milimetros. A matriz pode ser composta de material de granulometria levemente mais grossa ou de grãos microscópicos. A diferença de tamanho entre os fenocristais e as partículas da matriz é a feição mais marcante de um pórfiro. O processo de desenvolvimento da textura porfirítica ocorre em dois estágios. Alguns dos cristais desenvolvem-se e atingem uma dimensão considerável sendo então incorporados à massa principal do magma previamente ao seu emplacement ou erupção. Qualquer um dos tipos de rochas ígneas descritas pode ter uma variedade porfirítica tal como um *granito, diorito* ou *riolito pórfiro.* Variedades porfiríticas são muito comuns em rochas vulcânicas, especialmente naqueles tipos mais ricos em Si.

Composição química

A composição química total de uma rocha ígnea exibe uma variação limitada. Os tipos comuns de rochas ígneas apresentam variações de 40 até 75% em peso do óxido mais comum SiO_2 (veja Tabela 21.1 e Fig. 21.2). Al_2O_3 varia

TABELA 21.1 Composição química média de algumas rochas ígneas*

Óxido	Nefelinassienito	Sienito	Granito	Tonalito	Diorito	Gabro	Peridotito	Dunito
SiO_2	54,83	59,41	72,08	66,15	51,86	48,36	43,54	40,16
TiO_2	0,39	0,83	0,37	0,62	1,50	1,32	0,81	0,20
$Al2O_3$	22,63	17,12	13,86	15,56	16,40	16,84	3,99	0,84
Fe_2O_3	1,56	2,19	0,86	1,36	2,73	2,55	2,51	1,88
FeO	3,45	2,83	1,67	3,42	6,97	7,92	9,84	11,87
MnO	Traço	0,08	0,06	0,08	0,18	0,18	0,21	0,21
MgO	Traço	2,02	0,52	1,94	6,12	8,06	34,02	43,16
CaO	1,94	4,06	1,33	4,65	8,40	11,07	3,46	0,75
Na_2O	10,63	3,92	3,08	3,90	3,36	2,26	0,56	0,31
K_2O	4,16	6,53	5,46	1,42	1,33	0,56	0,25	0,14
H_2O	0,18	0,63	0,53	0,69	0,80	0,64	0,76	0,44
P_2O_5	—	0,38	0,18	0,21	0,35	0,24	0,05	0,04
Total	99,77	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

*Todas as análises exceto do nefelinas-sienito são de Nockolds, S.R. 1954. *Geological Society of American Bulletin*, v. 65, 1007-1032.

entre 10 e 20% (exceto peridotito e dunito, Tabela 21.1) e cada um dos outros componentes geralmente não excede 10% em peso (exceto MgO em peridotito e dunito; ver Tabela 21.1).

Quando o magma tem baixo valor de SiO_2, as rochas resultantes irão conter minerais pobres em silica, tais como a olivina, piroxênio, hornblenda, biotita e pouca ou nenhuma SiO_2 livre (isto é, quartzo, cristobalita ou tridimita; Figs 21.2 e 21.3). Estas rochas tendem a apresentar uma cor mais escura devido à sua alta porcentagem de minerais ferromagnesianos e são conhecidas como rochas **máficas**. Quando a fusão é pobre em SiO_2 (*subsilicosa* ou subsaturada em sílica) e

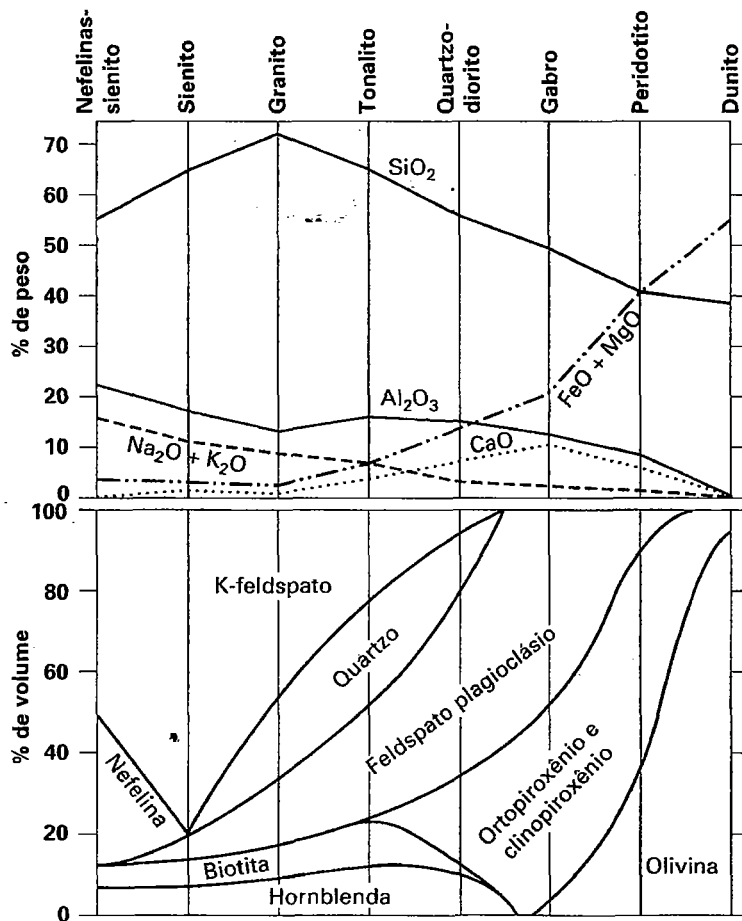



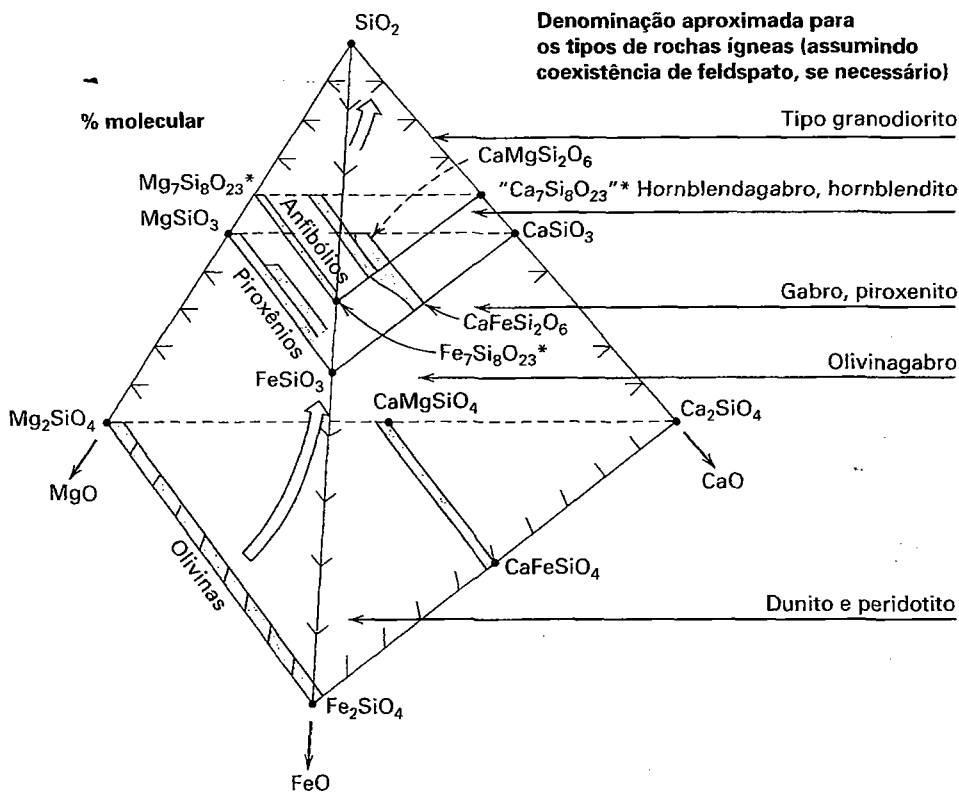
FIGURA 21.2 Relação entre as variações na composição química e mineral das rochas ígneas.

*Neste sistema anidro, anfibólios são representados por fórmulas anidras, em que 2(OH) são substituídas por um oxigênio (por exemplo, $Mg_7Si_8O_{22}(OH)_2$ torna-se $Mg_7Si_8O_{23}$).

FIGURA 21.3 Composições dos membros finais e extensão aproximada da solução sólida nos maiores grupos minerais máficos, em termos de porcentagens moleculares de SiO_2, MgO, FeO e CaO. Os diagramas triangulares para olivinas, piroxênios e anfibólios são equivalentes àqueles dados nas Figs. 19.2, 18.15 e 18.21, respectivamente. Nesta representação, todas composições são dadas como anidras: nos anfibólio $2(OH)^{-1}$ são substituídas por um oxigênio, O^{-2}, por razões de balanço de carga. A grande seta dentro do tetraedro mostra a progressão descontínua geral nos grupos silicatados máficos dos subsilicosos aos mais ricos em SiO_2 (compare com a Fig. 21.1). Alguns tipos de rochas ígneas, no lado direito do tetraedro são correlacionados com composições globais aproximadas em várias alturas acima da base do tetraedro.

elevados valores para os álcalis e Al_2O_3 (como na composição de um nefelinassienito, Tabela 21.1), os produtos de cristalização resultantes irão conter minerais pobres em SiO_2, tais como feldspatoides, e irão ser deficientes em SiO_2 livre, como o quartzo (Figs. 21.2 e 21.4).

A cristalização de uma fusão rica em SiO_2 (supersaturada em sílica) resulta em rochas com quartzo abundante e feldspato alcalino, acompanhados ou não pela moscovita e somente teores mínimos de minerais ferromagnesianos. Estas rochas são referidas como félsicas (ricas em feldspato alcalino) ou silicosas e apresentam uma coloração mais clara em relação às rochas máficas. De uma forma geral, quanto mais escura for a cor da rocha maior será a abundância dos minerais ferromagnesianos e quanto mais clara maior será a abundância do quartzo, ou feldspatos ou feldspatoides.

Classificação

As diferentes rochas ígneas mostram uma grande variação na mineralogia e na textura devido a uma considerável variação na química e nas condições de cristalização apresentada pelos magmas. Há uma completa gradação de uma rocha para outra e por isto as denominações das rochas ígneas e os limites entre os diferentes tipos são bastante arbitrários.

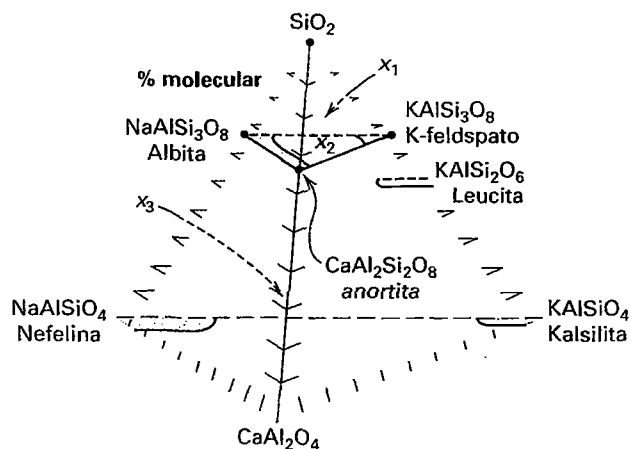



FIGURA 21.4 Sistema SiO_2 (quartzo) – $NaAlSiO_4$ (nefelina) – $KalSiO_4$ (kalsilita) – $CaAl_2O_4$ mostrando as composições de feldspatos e de feldspatoides. Barras e campos indicam a extensão média da solução sólida. Uma fusão com composição X_1 (supersaturada em sílica) deverá produzir uma assembleia quartzo-feldspática; uma fusão de composição X_2 (saturada em sílica) e que recai no plano do feldspato deve produzir somente feldspatos e uma composição X_3 (subsaturada em sílica) resultaria em assembleias feldspato-feldspatoide.

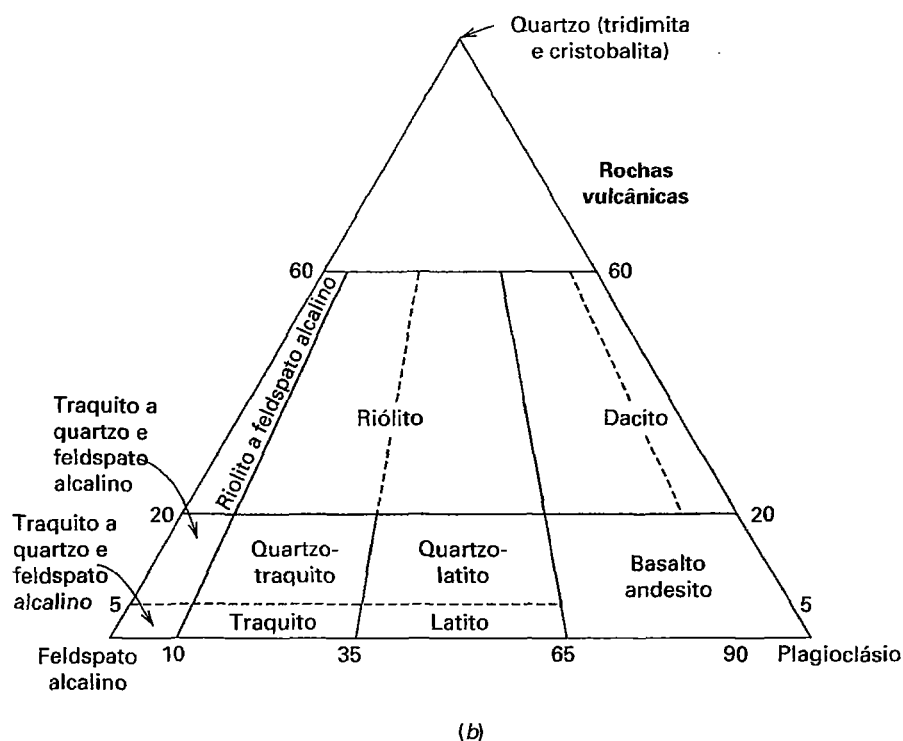
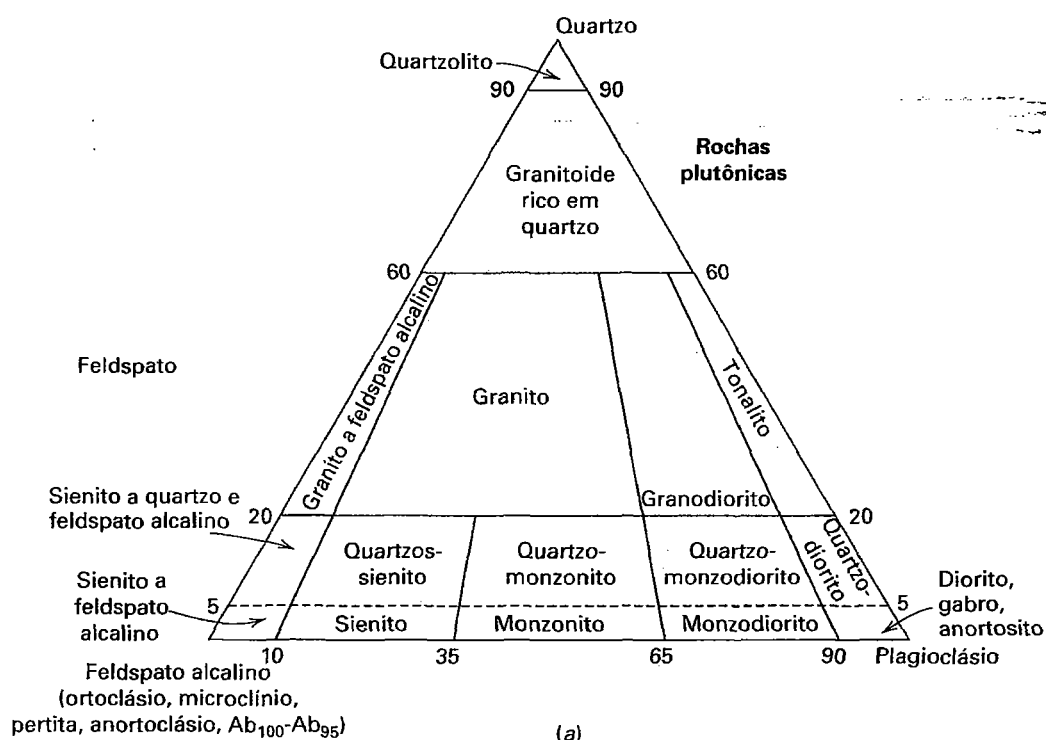



FIGURA 21.5 Classificação geral e nomenclatura de alguns tipos comuns de rochas plutônicas (a) e de rochas vulcânicas (b). Esta classificação é baseada nas porcentagens relativas de quartzo, feldspato alcalino e plagioclásio medidas em porcentagens de volume. (Adaptado de Subcommission on the Systematics of Igneous Rocks. 2002, and Hyndman, D. W. 1972. *Petrology of igneous and metamorphic rocks*. McGraw-Hill Book Co., New York, 35.)

TABELA 21.2 Classificação simplificada das rochas ígneas

	Quartzo ≥ 5%		Sem quartzo; sem feldspatoide		Nefelina ou leucita > 5%	
Feldspato	**Grosso**	**Fino**	**Grosso**	**Fino**	**Grosso**	**Fino**
K-feldspato* > plagioclásio	Granito	Riólito	Sienito	Traquito	Sienito**	Fonolito
					Monzossienito**	Fonolito tefritico
Plagioclásio > K-feldspato	Granodiorito	Dacito	Monzonito	Latito	Monzodiorito**	Basanito fonolítico (olivina > 10%)
Plagioclásio (oligoclásio ou andesina)	Tonalito	Dacito	Monzodiorito	Andesito basalto	Monzogabro	Tefrito fonolítico (olivina < 10%)
Plagioclásio (labradorita até anortita)	Quartzodiorito	Andesito	Gabro	Basalto	Diorito** Gabro**	Basanito (olivina > 10%) Tefrito (olivina < 10%)
Sem feldsapto			Peridotito (olivina dominante) Piroxenito (piroxênio dominante) Hornblendito (hornblenda dominante)		Ijolito	Nefelinito (−olivina) Nefelinabasalto (+olivina)

* K-feldspato inclui ortoclásio, microclínio e micropertita; em rochas vulcânicas com alta *T*, pode ser sanidina ou anortoclásio
** Com feldspatoide.

Diversos esquemas foram propostos para a classificação das rochas ígneas, mas a mais prática tem por base critérios mineralógicos e texturais. Em geral, quatro critérios devem ser considerados para a classificação das rochas ígneas: 1) Quantidade relativa de sílica; quartzo (ou tridimita ou cristobalita) indicam um excesso, enquanto feldspatoides indicam uma deficiência em sílica. 2) As variedades e as quantidades relativas de cada tipo de feldspato (feldspato alcalino *versus* plagioclásio). 3) A quantidade relativa e o tipo de mineral escuro (ferromagnesiano) 4) A textura e a granulometria. A granulometria da rocha é grossa ou fina, isto é, é uma rocha plutônica ou vulcânica?

A determinação exata do tipo de feldspato ou a estimativa correta da quantidade de cada um é impossível de ser obtida no campo ou em uma amostra de mão. Também não é possível reconhecer minerais individuais em rochas de granulometria fina. Este trabalho minucioso deve ser deixado para o laboratório e conduzido pela análise microscópica de estampas petrográficas (ver Capítulo 13). Contudo, é importante que as bases de classificação geral sejam entendidas para que a classificação simplificada de campo tenha algum sentido.

Três grandes divisões podem ser obtidas com base no conteúdo de sílica (Fig. 21.4): 1) quartzo presente em teores superiores a 5% (supersaturação em sílica); 2) ausência de quartzo e de feldspatoides (saturado em Si); 3) feldspatoides em teores superiores a 5% (subsaturada em sílica). Além das divisões acima obtidas em relação ao conteúdo em sílica, pode-se subdividir as rochas de acordo com o tipo e a presença (ou ausência) do feldspato. A maioria das rochas assim classificadas tem variedades tanto de granulometria grossa como de granulometria fina que recebem diferentes denominações. A Fig. 21.5 ilustra a classificação das principais rochas vulcânicas e plutônicas que são exemplificadas na Tabela 21.2. Considera-se que estas denominações para as rochas são as mais importantes, embora mais de 600 tenham sido propostas para indicar tipos específicos de rochas ígneas.

Composição mineralógica

Muitos minerais são encontrados nas rochas ígneas, mas aqueles considerados formadores de rocha são relativamente poucos. Na Tabela 21.3 são listados os principais minerais que constituem as rochas ígneas e podem ser divididos em 2 grupos: 1) minerais comuns; 2) minerais acessórios.

Observa-se na Tabela 21.4 a relação das assembleias e na Tabela 21.5 a porcentagem em volume dos minerais constituintes dos tipos de rochas mais comuns.

Rochas plutônicas

Granito-granodiorito. O granito é uma rocha de cor clara e textura consistindo principalmente em feldspato e quartzo (veja também Quadro19.1). Geralmente, tanto o feldspato

TABELA 21.3 Mineralogia das rochas ígneas

Minerais comuns formadores de rochas	Minerais acessórios
Quartzo, tridimita, cristobalita	Zircão
Feldspatos	Titanita
Ortoclásio	Magnetita
Microclínio	Ilmenita
Sanidina	Hematita
Plagioclásio	Apatita
Nefelina	Pirita
Sodalita	Rutilo
Leucita	Turmalina
Micas	Monazita
Moscovita	Granada
Biotita	
Flogopita	
Piroxênios	
Augita	
Ortopiroxênio	
Egirina	
Anfibólios	
Hornblenda	
Arfvedsonita	
Riebeckita	
Olivina	

potássico como o oligoclásio (ou albita) estão presentes. O feldspato potássico pode ser cor de carne ou vermelho, enquanto o oligoclásio (ou albita) é geralmente branco, sendo reconhecido pelas estriações características da macla albita. O quartzo é reconhecido pelo brilho vítreo e ausência de clivagem. Os granitos comumente apresentam uma pequena quantidade (aproximadamente 8%) de mica ou de hornblenda. A mica é a biotita, embora moscovita também possa estar presente. Os minerais acessórios são o zircão, titanita, apatita, magnetita, ilmenita e/ou turmalina. A Figura 21.6 ilustra o diagrama *liquidus* ($NaAlSi_3O_8$–$KAlSi_3O_8$–SiO_2–H_2O para o sistema aquoso do granito, com uma temperatura mínima aproximada de 770°C na porção central de uma calha entre os campos *liquidus* da solução sólida de feldspato K-Na e quartzo de alta temperatura. A Figura 21.6 permite que as composições minerais de centenas de granitos expressas em termos de porcentagens de albita, K-feldspato e quartzo sejam plotadas. A distribuição dos pontos resultantes desta plotagem representa a composição da fusão residual a partir da qual os granitos se formaram durante sua história de cristalização. As composições das fusões coincidem amplamente com as regiões experimentalmente determinadas de temperaturas mínimas entre 860 e 770°C. Conclui-se que muitos granitos resultam da cristalização de fusões a estas temperaturas. Há uma série completa gradando do granito onde o feldspato é inteiramente de variedades potássicas até o granodiorito com predomínio do plagioclásio e somente teores levemente superiores a 10% de K-feldspato. O limite ente os dois tipos é arbitrário. Assim pode-se dizer que granitos são aquelas rochas em que o K-feldspato geralmente excede o plagioclásio, enquanto nos granodioritos, o plagioclásio excede o K-feldspato. Na maioria das situações, enquanto o teor de plagioclásio aumenta, a porcentagem de minerais escuros também aumenta. Com isto, granodioritos têm cores mais escuras em relação aos granitos. Contudo, no campo ou em amostras de mão é geralmente difícil distinguir com certeza entre os dois tipos

TABELA 21.4 Assembleias minerais típicas de algumas rochas plutônicas (ver também a Tabela 21.5)

	Constituintes maiores (>10%)	Constituintes menores (<10% cada)
Granito	mc (quase sempre pertítico) + Ab (ou olg) + qtz	bt, ms, hbl, mt, zrc, ap, ttn, tur
Granodiorito	ads + kfs + qtz + hbl	bt, ttn, ap, mt
Sienito	mc + Ab (ou olig)	qtz, bt, hbl, ttn,ap, zrc
Nefelinassienito	or + ne	ab, eg, arf, sod, ap, zrc, ttn
Monzonito	pl + or + aug	hbl, qtz, bt, mt, ap, ttn
Diorito	olg (ou ads) + hbl	bt, or, qtz, hbl, pyx, ap, zrc, mt
Gabro	pl (An^{50}-An^{90}) + aug + opx + ol	bt, mt, sp, ilm, hbl
Norito	lab (ou byt) + opx + algum ol	aug, hbl, bt, ap, mt
Anortosito	lab (~ 90%)	aug, hbl, bt
Peridotito	ol (Fo) + opx	hbl, chr, pl
Dunito	ol (Fo) ~ 90%	chr, mt, ilm, po

Abreviaturas: Ab = albita, eg = egirina, ads = andesina, ap = apatita, arf = arfvedsonita, aug = augita, bt = biotita, byt = bytownita, chr = cromita, hbl = hornblenda, ilm = ilmenita,
Kfs = K-feldspato, lab = labradorita, mt = magnetita, mc = microclínio, ms = moscovita, ne = nefelina, olg = oligoclásio, ol = olivina, opx = ortopiroxênio, or = ortoclásio,
pl = plagioclásio, po = pirrotita, pyx = piroxênio, qtz = quartzo, sp = espinélio, sod = sodalita,
ttn = titanita, tur = turmalina, zrc = zircão, (abreviaturas conforme Kretz, 1983, Symbols for rock forming minerals, *American Mineralogist*, 68. 277-279)

TABELA 21.5 Composições minerais aproximadas de alguns tipos de rochas plutônicas (% em volume)

	Granito	Sienito	Granodiorito	Quartzo/diorito	Diorito	Gabro	Olivina-diabásio	Diabásio	Dunito
Quartzo	25		21	20	2				
Ortoclásio e micropertita	40	72	15	6	3				
Oligoclásio	26	12							
Andesina			46	56	64				
Labradorita						65	63	62	
Biotita	5	2	3	4	5	1		1	
Anfibólio	1	7	13	8	12	3		1	
Ortopiroxênio				1	3	6			2
Clinopiroxênio		4		3	8	14	21	29	
Olivina						7	12	3	95
Magnetita	2	2	1	2	2	2	2	2	3
Ilmenita	1	1				2	2	2	
Apatita	Traço	Traço	Traço	Traço	Traço				
Titanita	Traço	Traço	1	Traço	Traço				
Índice de cor †	9	16	18	18	30	35	37	38	98–100

* De Larsen, E.S. 1942. *Handbook of physicals constants*, Birch, F., Schairer, Y.F., e Spicer, H.C. (eds.), *Geological Society of America, Special Paper* 36, tabelas 1.2, 3. Os valores de porcentagem estão baseados na contagem de grãos de minerais em estampa delgada utilizando o microscópio polarizador. Este processo é conhecido como análise modal.

† Índice de cor – é um número que representa a porcentagem, em volume, dos minerais escuros (i.e. máficos) de uma rocha.

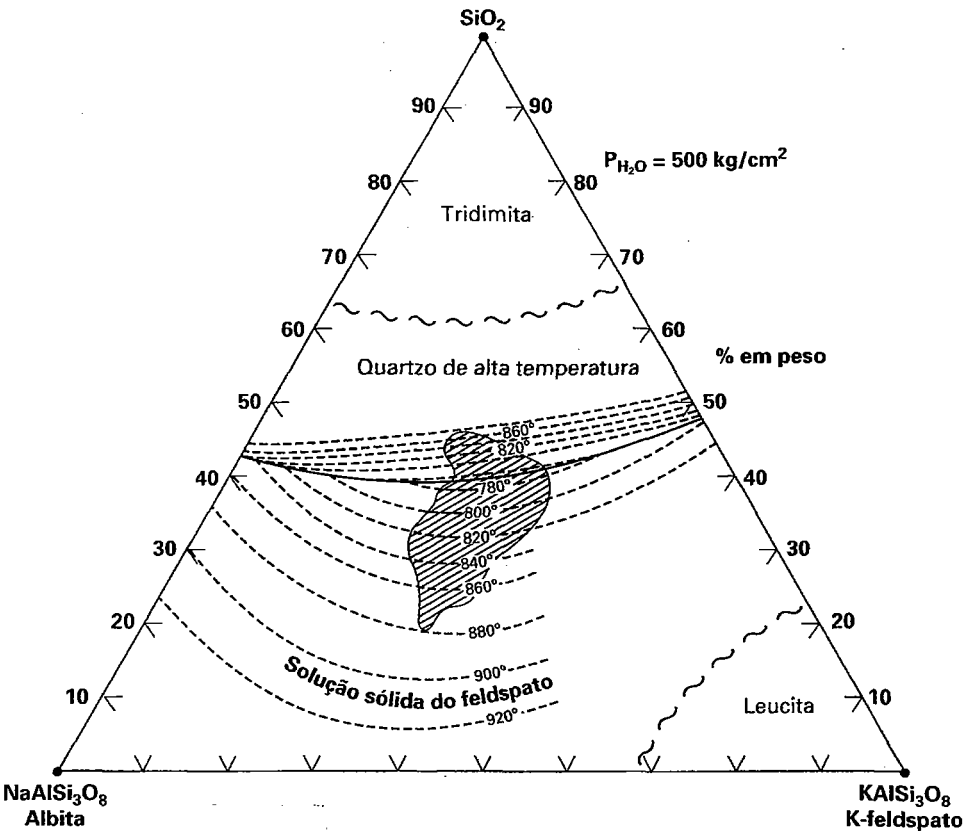



FIGURA 21.6 Diagrama de equilíbrio isobárico para o sistema $NaAlSi_3O_8$-$KAlSi_3O_8$-SiO_2-H_2O projetado em um tetraedro ($NaAlSi_3O_8$-$KAlSi_3O_8$-SiO_2-H_2O) de base anidra. Linhas de contorno indicam temperaturas de fusão. Campos de estabilidade estão aproximadamente identificados. A área sobreada no centro representa as porcentagens de quartzo, albita e K-feldspato, com base em centenas de análises químicas de granitos. (De Tuttle, O. F. and Bowen, N.L. 1958. *Origin of granite in the light of experimental studies in the system* $NaAlSi_3O_8$-$KAlSi_3O_8$-SiO_2-H_2O. *Geological Society of America Memoir*, 74.)

de rocha. Como consequência, o termo granitoide tem sido utilizado nas descrições de campo.

Sienito-monzonito O sienito é uma rocha granular de coloração clara e textura uniforme composta essencialmente de K-feldspato e plagioclásio e quantidades menores de hornblenda, biotita e piroxênio. Apesar de lembrar um granito, difere deste pois contêm menos de 5% de quartzo. Minerais acessórios são apatita, titanita, zircão e magnetita.

Na Figura 21.5 observa-se que existe uma série entre o sienito e o monzonito com o aumento do conteúdo do plagioclásio em direção ao campo do monzonito. Monzonitos são geralmente mais escuros do que os sienitos, pois o aumento do plagioclásio é acompanhado pelo incremento dos minerais escuros. No entanto, sem o auxílio do microscópio é quase impossível de identificar os dois tipos.

Nefelina está presente em alguns sienitos e se a quantidade excede 5%, denomina-se de *nefelinassienito*. A nefelina tem um brilho graxo e pode ser confundida com quartzo, mas distingue-se deste pela dureza (5½-6) e por não ser transparente. Alguns nefelina-sienitos podem conter sodalita e outros tem coríndon.

Leucitas-sienitos são rochas extremante raras em que a leucita está presente em quantidades superiores a 5%. A leucita pode ser reconhecida pela forma trapezoédrica (ver Fig. 19.85).

Tonalito-quartzodiorito Um tonalito é essencialmente composto por plagioclásio (oligoclásio ou andesina) e quartzo, apresentando somente pequenas quantidades de K-feldspato (inferior a 5%). Minerais escuros, especialmente biotita e hornblenda, são abundantes e o piroxênio está presente mais raramente. Apatita, magnetita e titanita são os minerais acessórios comuns. Embora não sejam essenciais para a classificação, minerais escuros são geralmente abundantes e então, em geral, os tonalitos são mais escuros em relação aos granitos; ver o índice de cor na base da Tabela 21.5.

O tonalito grada para o *quartzodiorito* e depois para o *diorito* com o aumento do teor de Na no plagioclásio e com a redução do teor de quartzo.

Diorito-gabro O diorito é uma rocha granular caracterizada pelo plagioclásio (oligoclásio ou andesina) e ausência de teores consideráveis de quartzo e K-feldspato. Embora a biotita esteja presente, a hornblenda é o principal mineral escuro. Piroxênios são componentes menores. Minerais acessórios são a magnetita, ilmenita, apatita e, menos frequentemente, titanita e zircão. Geralmente, minerais escuros estão presentes em quantidades suficientes para conferir uma cor escura para a rocha (Tabela 21.5).

Gabro é a rocha em que o plagioclásio tem uma composição mais cálcica do que andesina (labradorita ou anortita). Embora a identificação seja feita com base somente neste critério, rochas com labradorita ou plagioclásio mais cálcico geralmente têm piroxênio como o principal mineral máfico. Já os dioritos com plagioclásio mais sódico geralmente têm os anfibólios como os minerais máficos. Olivina e ortopiroxênio também estão presentes na maioria dos gabros. A associação do piroxênio-olivina-plagioclásio rico em An é diagnóstica para temperaturas de cristalização relativamente elevadas dos diferentes tipos de rochas máficas. Na Fig. 11.9, forsterita e protoenstatita são apresentadas cristalizando conjuntamente de 1.557°C até aproximadamente 1.300°C (ao longo do caminho de cristalização entre os dois campos). Estas temperaturas são muito mais elevadas do que aquelas determinadas para os granitos, por exemplo, na Fig. 21.5 Observar também a Fig. 21.1, que expressa qualitativamente estas diferenças relativas de temperatura.

O nome *norito* é dado para um gabro no qual o piroxênio é essencialmente ortopiroxênio; é geralmente impossível ser feita uma distinção sem o auxílio do microscópio. Uma rocha ígnea denominada *anortosito* é composta de mais de 90% de feldspato do tipo plagioclásio e pode, então, ser de cor clara.

Se a quantidade de nefelina nos dioritos e nos gabros exceder 5%, as rochas são denominadas respectivamente de nefelinadiorito e de nefelinagabro. Estas rochas são raras.

O termo *diabásio* é algumas vezes utilizado para indicar um gabro de granulometria muito fina. A textura "diabásica" apresenta ao microscópio os interstícios entre os grãos de plagioclásio tabulares preenchidos por augita.

Peridotito Um peridotito é uma rocha granular composta de mais de 40% de olivina e com feldspato inferior a 5% (insignificante). Os minerais são predominantemente piroxênio e olivina em proporções variáveis, mas a hornblenda também está presente. Se a rocha apresenta quantidades superiores a 60% de plagioclásio é denominado piroxenito e se tem mais de 90% de olivina é chamada de *dunito*. O nome *hornblendito* é dado a um raro tipo de rocha composto quase que inteiramente de hornblenda. Magnetita, cromita, ilmenita e granada são frequentemente associadas com peridotitos. Platina é associada com a cromita em alguns peridotitos, geralmente, dunitos, enquanto diamante é encontrado numa variedade de peridotito alterado conhecido como *kimberlito*.

A olivina nos peridotitos pode estar alterada para serpentina. No entanto, se toda a rocha está alterada, ela recebe o nome de *serpentinito* (ver também página 632).

Rochas vulcânicas

Devido a sua textura finamente granulada, é mais difícil separar os diferentes tipos de rochas vulcânicas do que os seus equivalentes plutônicos quando em amostras de mão. No campo, somente uma classificação primária aproximada com base na cor clara ou escura pode ser feita. O termo *felsito* é utilizado para incluir as rochas densas, finamente granuladas de todas as cores excetuando o cinza-escuro, o verde-escuro

e o preto. O felsito engloba os tipos que serão descritos a seguir: riólito, traquito, quartzo latito, latito, dacito e andesito. Petrólogos experientes podem, com o auxílio de uma lupa de mão, identificar diferenças na textura ou na composição mineralógica que lhes permitem classificar estas rochas, mas, para um observador não treinado, elas frequentemente são semelhantes.

Riólito é uma rocha compacta, com granulometria fina, sendo o equivalente vulcânico do granito. É essencialmente composta de feldspato alcalino e quartzo, mas a sílica também pode estar presente como cristobalita. Fenocristais de quartzo, sanidina e oligoclásio são comuns. Minerais escuros não são abundantes, mas a biotita castanha-escura é muito comum. Augita e hornblenda são encontrados em alguns riólitos.

Riolitos podem ter um aspecto uniforme ou apresentar uma estrutura de fluxo que dá um aspecto bandado ou estriado para a rocha. A matriz pode ser total ou parcialmente vítrea. Quando a rocha é completamente vítrea, compacta e geralmente preta recebe o nome de *obsidiana**. *Púmice* é o vidro riolítico em que a expansão das bolhas gasosas durante o resfriamento do magma forma um material muito vesicular. No *púmice*, as cavidades são tão numerosas que perfazem boa parte da rocha e dão uma densidade relativa muito baixa.

Traquito é o equivalente vulcânico do sienito. Compõe-se predominantemente de feldspato alcalino com alguns minerais escuros, mas o quartzo está ausente. Nas cavidades vesiculares observam-se pequenas quantidades de tridimita e de cristobalita. Fenocristais de sanidina são frequentes e apresentam a macla de Carlsbad característica; fenocristais de oligoclásio, biotita, hornblenda, piroxênio são pouco comuns. Olivina pode estar presente.

Bandeamento ou estrias associadas ao fluxo são comuns nos traquitos. Ao contrário dos riólitos, o vidro é raramente encontrado como matriz e há poucos tipos vítreos ou vesiculares. Os cristais tabulares de feldspato frequentemente mostram uma orientação subparalela (devido ao fluxo) que é chamada de *textura traquítica*.

Fonólito é o equivalente vulcânico do nefelinassienito sendo mais pobre em sílica do que o traquito. Mineralogicamente isto é expresso pela presença de feldspatoides. Ortoclásio ou sanidina são os feldspatos comuns e albita raramente está presente. A nefelina ocorre na matriz como microcristais hexagonais e somente são observados com o auxílio do microscópio. Sodalita e outros feldspatoides podem estar presentes geralmente já alterados para zeólitas. Leucita está presente no *leucitafonólito*. São cristais bem formados com diâmetro variando de microscópico até um centímetro. Egirina é o mineral escuro comum ocorrendo como finos cristais tabulares, mas a biotita pode ser abundante nos tipos ricos em leucita. Os fonólitos são completamente cristalinos não havendo variedades vítreas.

Latito e quartzo-latito são os equivalentes vulcânicos do monzonito e do quartzomonzonito, respectivamente. Eles contêm quantidades aproximadamente iguais de plagioclásio e de feldspato alcalino. Os minerais escuros primários são a biotita e a hornblenda. A diferença entre eles tem por base a quantidade de quartzo presente; quartzo-latito contém mais de 5% de quartzo, latito tem menos de 5% de quartzo. Ambos os tipos são raros.

Dacito é o equivalente vulcânico compacto do granodiorito. Plagioclásio e quartzo quando presentes podem ocorrer como fenocristais. O mineral escuro geralmente é a hornblenda, mas a biotita é encontrada em algumas variedades. Vidro pode estar presente na matriz mas equivalentes vítreos dos dacitos são raros.

Andesito é o equivalente vulcânico do quartzodiorito e é composto predominantemente de oligoclásio ou andesina. Feldspato potássico e quartzo estão ausentes ou em quantidades inferiores a 10%. Hornblenda, biotita, augita ou ortopiroxênio podem ocorrer frequentemente como fenocristais. Em alguns casos, fenocristais de olivina podem estar presentes. Andesitos são geralmente denominados de acordo com o mineral escuro presente tal como *hornblenda-andesito* ou *olivina-andesito*. Em alguns andesitos, a matriz é parcialmente vítrea, porém somente em raros casos é totalmente vítrea.

Andesitos são abundantes em certas localidades, especialmente Cordilheira dos Andes, de onde provém o nome.

Basalto é uma rocha de cor escura, finamente granulada sendo o equivalente vulcânico do gabro (ver também Quadro 19.1). O feldspato labradorita é o constituinte principal da matriz, enquanto o plagioclásio mais cálcico (bytownita ou anortita) pode estar presente como fenocristais. Augita e olivina geralmente estão presentes; augita é frequentemente encontrada tanto como fenocristais como na matriz, mas olivina, como uma regra, somente em fenocristais. Hornblenda e biotita marrom estão presentes em alguns basaltos. A matriz de alguns basaltos contém pequenas quantidades de vidro intersticial e em raras ocasiões é inteiramente vítrea. Bolhas gasosas (vesículas) próximo ao topo dos derrames de basalto podem ser suficientemente abundantes para a rocha ter aspecto vesicular.

A presença de nefelina ou leucita no basalto dá origem aos raros tipos de rocha chamados *tefrito* e *leucitatefrito*.

Basaltos são as mais abundantes rochas vulcânicas e formam extensos fluxos de lava em muitas regiões, sendo a mais notável os derrames do rio Columbia, na região oeste dos Estados Unidos e os "*traps*" do Deccan, oeste da Índia**. As bacias oceânicas possuem na base extensos derrames de composição basáltica. Muitos dos grandes vulcões, como os que formam as ilhas havaianas, são construídos por material basáltico. Além de formar massas de rochas extrusivas, o basalto é amplamente encontrado em inúmeros diques e outras intrusões de pequeno porte.

---

* N. de R.T.: Usada como gema de baixo valor.

** N. de R.T.: Os basaltos da bacia do Paraná, no sul do Brasil, ocupam 1.200.000 Km^2, muito mais que os 500.000 Km^2 do Deccan.

Rochas ígneas fragmentadas

Durante os períodos de atividade ígnea, vulcões ejetam material fragmentado, o qual se acumula e forma as *rochas ígneas fragmentadas* ou *rochas piroclásticas*. Os materiais ejetados variam grandemente em relação às suas dimensões. Rocha composta de partículas mais finas de *cinza vulcânica* e de *poeira vulcânica* é chamada de *tufo* e pode ser do tipo tufo *de queda* ou *de fluxo*. Aquela composta de fragmentos mais grossos como bombas vulcânicas e ejetada a partir dos cones vulcânicos é denominada de *aglomerado* ou *brecha vulcânica*. Se estas rochas são depositadas em água e estratificadas podem formar uma transição entre as rochas ígneas e sedimentares.

Pegmatitos

Pegmatitos são rochas ígneas de granulometria extremamente grossa e intimamente relacionadas sob o ponto de vista genético e espacial a grandes massas de rochas plutônicas. São encontradas como veios ou diques atravessando rochas ígneas, mas geralmente estendem-se em direção às rochas encaixantes circundantes. Pegmatitos são geoquimicamente complexos. Eles são classificados em parte com base nas suas diferentes assinaturas geoquímicas e expressas nos seus constituintes mineralógicos. Outras classificações contam com a sua diferenciação da rocha parental e estão relacionadas ao tipo de granito a partir do qual foram derivados (ver Cerný e Ercit, 2005, para detalhes). Por exemplo, a família dos pegmatitos classificada como NYF caracteriza-se por elevadas concentrações de Nb,Y e F (somando-se a Be, REEs, Sc, Ti, Zr, Th e U), enquanto os pegmatitos LCT são caracterizados por elevadas concentrações de Li, Cs, Ta (adicionando-se Rb, Be, Sn, B, P e F). O Quadro 19.5 fornece uma discussão adicional dos pegmatitos e tem uma ilustração mostrando a sua característica granulometria grossa.

Rochas sedimentares

As rochas sedimentares cobrem aproximadamente 80% da superfície da Terra, mas a sua contribuição total para os 16 km mais superiores da crosta é de aproximadamente 5%. Como tal, as sequências sedimentares que observamos representam somente uma camada superficial sobre a crosta, consistindo predominantemente em rochas ígneas e metamórficas.

Os componentes da maioria das rochas sedimentares são derivados a partir do intemperismo das massas rochosas previamente existentes. **Intemperismo químico** decompõe os minerais das rochas e o **intemperismo mecânico** é responsável pela fragmentação física da rocha original. Os produtos da decomposição e desintegração são transportados e depositados em áreas de acumulação pela ação da água ou, menos frequentemente, pela ação eólica ou glacial. Tais sedimentos inconsolidados são convertidos em rochas por processos de *diagênese* e *litificação*, os quais incluem a compactação e cimentação dos minerais desagregados.

Os produtos da decomposição química podem ser transportados em solução pela água até os lagos e mares, onde as trocas químicas (tais como as decorrentes da evaporação) ou organismos podem causar a precipitação. Por compactação, diagênese e litificação, estes precipitados químicos resultam nas rochas sedimentares químicas (Fig. 21.7). Estes sedimentos quimicamente depositados são representados por carbonatos (tais como o *travertino*), sequências evaporíticas e formações ferríferas sedimentares finamente bandadas. Estes verdadeiros sedimentos químicos são também denominados de rochas sedimentares *ortoquímicas* (da palavra grega que significa *correto* ou *verdadeiro*). Se organismos ocasionaram a precipitação dos principais componentes minerais sedimentares, ou se os mi-

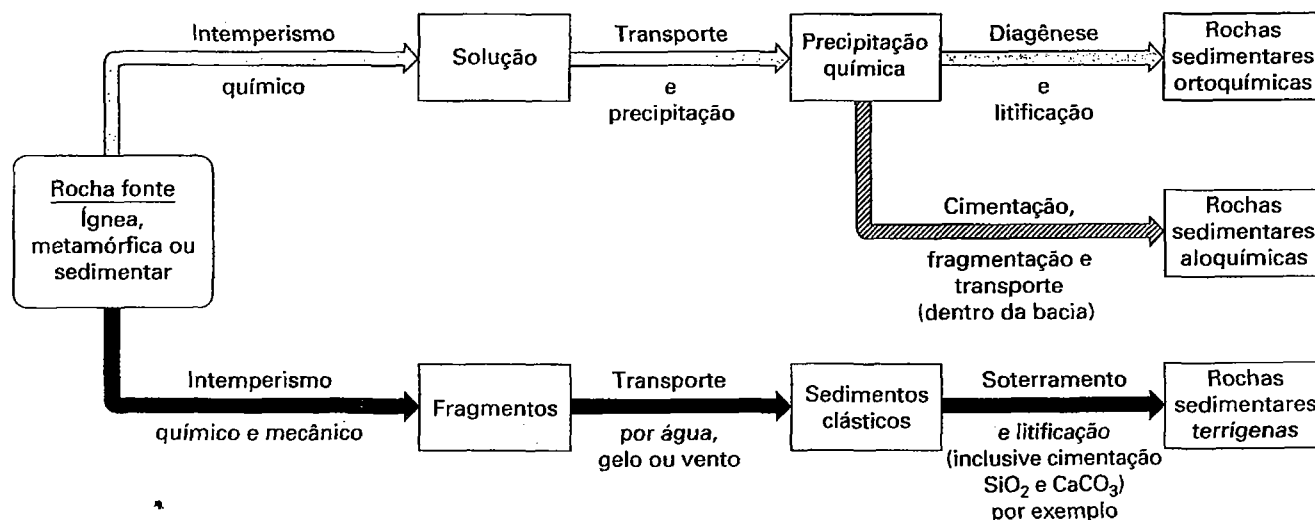



FIGURA 21.7 Diagrama esquemático para a sequência rocha fonte → intemperismo → rocha sedimentar. As setas representam processos; as caixas representam os produtos. (Stuttner, L. J. and J. Mayers, 1991. Field study of the petrology of sedimentary rocks. *Manual for geological field study of Northern Rocky Mountains*. Universidade de Indiana, Bloomington, 305-326.)

TABELA 21.6 Composição química média das rochas ígneas comparada com as composições médias de alguns tipos de rochas sedimentares*

	Rochas ígneas continentais médias	Arenitos médios	Folhelhos médios	Calcários médios
SiO_2	59,14	78,33	58,10	5,19
TiO_2	1,05	0,25	0,65	0,06
Al_2O_3	15,34	4,77	15,40	0,81
Fe_2O_3	3,08	1,07	4,02	0,54
FeO	3,80	0,30	2,45	—
MgO	3,49	1,16	2,44	7,89
CaO	5,08	5,50	3,11	42,57
Na_2O	3,84	0,45	1,30	0,05
K_2O	3,13	1,31	3,24	0,33
H_2O	1,15	1,63	5,00	0,77
P_2O_5	0,30	0,08	0,17	0,04
CO_2	0,10	5,03	2,63	41,54
SO_3	—	0,07	0,64	0,05
C(elementar)	—	—	0,80	—
Total	99,50	99,95	99,95	99,84

*Conforme Clarke, F.W. 1924. Data of geochemistry. *U.S. Geological Survey Bulletin*, nº 770.

nerais precipitados passaram por uma movimentação substancial (e redeposição) após sua cristalização, o sedimento resultante é chamado de *aloquímico* (da palavra grega significando *diferente*). Exemplos das rochas sedimentares aloquímicas são os calcários oolíticos e fossilíferos.

Comumente, intemperismo inclui tanto a decomposição química como a desintegração mecânica. Assim, os produtos finais consistem em materiais sedimentares que são produtos tanto da ação química como mecânica. Ambos os processos produzem fragmentos sólidos e partículas denominadas de *detritos* ou material clástico. Os sedimentos inconsolidados e mecanicamente depositados incluem cascalho e areia, os quais após a litificação (compactação e cimentação) formam os conglomerados e arenitos (Fig. 21.7). Estes sedimentos, com texturas clásticas são conhecidos como *terrígenos*. Materiais detríticos consistem geralmente em minerais quimicamente inertes tais como o quartzo, K-feldspato, granada, zircão, rutilo e magnetita e em fragmentos de rochas constituídas destes minerais.

As duas categorias, *químico* e *detrítico*, não são exclusivas, pois, a maioria dos sedimentos químicos contém algum material detrítico e muitas rochas clásticas também carregam algum sedimento químico.

Composição química

A variação nas composições químicas das rochas ígneas (ver Tabela 21.1) é quase sempre relativamente pequena, pois, a sequência de cristalização do magma é governada pelos princípios físico-químicos e químicos que controlam a sequência de produtos que estão cristalizando a partir da fusão. Em contraste, as rochas sedimentares apresentam uma variação composicional muito mais ampla (Tabela 21.6). Por exemplo, um arenito consistindo essencialmente em grãos de quartzo pode conter até 99% de SiO_2; FeO + Fe_2O_3 pode atingir até 58% nas formações ferríferas bandadas ricas em hematita e magnetita; CaO alcança até 55% nos calcários. Esta ampla variação nas composições, ilustrada na Fig. 21.8, é ocasionada pelo ciclo intempérico, que tende a produzir mecanicamente sedimentos que são composicionalmente diferentes dos sedimentos químicos.

Composição mineralógica

Os minerais das rochas sedimentares podem ser divididos em 2 grandes grupos: 1) minerais que são resistentes à desagregação química e mecânica do ciclo intempérico e 2) minerais recentemente formados a partir dos produtos do

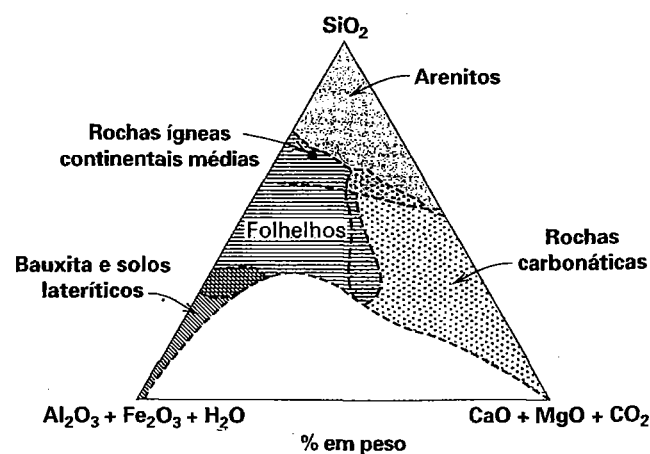



FIGURA 21.8 Variações composicionais dos sedimentos comuns (conforme Mason, B. and Moore, C.B., 1982. *Principles of geochemistry*, 4ª ed. John Wiley & Sons, New York).

TABELA 21.7 Estabilidades relativas de alguns minerais formadores de rocha no ciclo intempérico

Alta estabilidade		Quartzo
↑ Estabilidade aumentando		Moscovita K-feldspato Biotita
	Albita Plagioclásios intermediários Anortita	Hornblenda Augita
Baixa estabilidade		Olivina

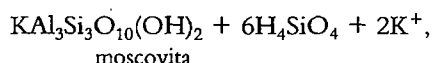
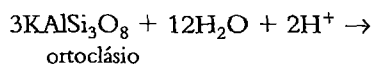
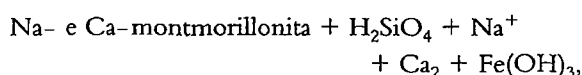
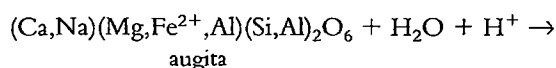
intemperismo químico. As estabilidades relativas dos minerais ao intemperismo são apresentadas na Tabela 21.7 Esta listagem indica que o quartzo é um dos minerais química e mecanicamente mais resistentes enquanto, a olivina é quimicamente alterada com facilidade. As posições dos minerais listados entre o quartzo e a olivina representam estabilidades intermediárias ("taxas de sobrevivência") durante os processos intempéricos. Esta sequência é muito semelhante ao inverso da série de Bowen (ver Fig. 21.1). Esta semelhança indica que os minerais formados nas temperaturas mais inferiores quando da cristalização dos magmas são também os mais estáveis nas temperaturas e pressões superficiais (condições atmosféricas).

Importantes reações químicas de quebra envolvendo minerais ígneos de alta temperatura (metamórficos), como os reagentes em um ambiente aquoso (intemperismo) e a baixas pressões e temperauras (condições atmosféricas), têm produtos de reação que caem em três categorias: 1) silicatos de camada tais como a caulinita e montmorillonita, 2) sílica em solução como H_4SiO_4 e 3) íons de Na^+, K^+, Ca^{+2} e Mg^{+2} em solução. Fe^{+2} liberado a partir da quebra dos minerais máficos é oxidado para Fe^{+3} e precipita-se como $Fe(OH)_3$, como precursor da goethita ou hematita. Exemplos destas três ações são as seguintes:

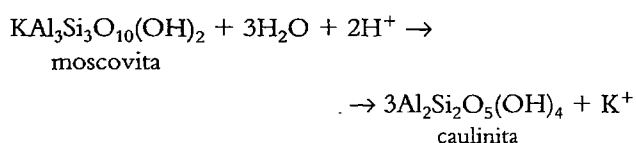
$$\underset{\text{augita}}{(Ca,Na)(Mg,Fe^{2+},Al)(Si,Al)_2O_6} + H_2O + H^+ \rightarrow$$

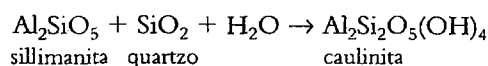
$$\text{Na- e Ca-montmorillonita} + H_2SiO_4 + Na^+ + Ca_2 + Fe(OH)_3,$$

$$\underset{\text{ortoclásio}}{3KAlSi_3O_8} + 12H_2O + 2H^+ \rightarrow$$

$$\underset{\text{moscovita}}{KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2} + 6H_4SiO_4 + 2K^+,$$

em que a moscovita continua sua alteração para caulinita através da seguinte reação:

$$\underset{\text{moscovita}}{KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2} + 3H_2O + 2H^+ \rightarrow$$

$$\rightarrow \underset{\text{caulinita}}{3Al_2Si_2O_5(OH)_4} + K^+$$

A Fig. 21.9 é a imagem obtida com um microscópio de transmissão de alta resolução (METAR) de uma reação interrompida na qual a sillimanita está dando lugar a caulinita de acordo com a seguinte reação hidratada de baixa temperatura.

$$\underset{\text{sillimanita}}{Al_2SiO_5} + \underset{\text{quartzo}}{SiO_2} + H_2O \rightarrow \underset{\text{caulinita}}{Al_2Si_2O_5(OH)_4}$$

Rochas sedimentares detríticas consistem predominantemente nos minerais mais resistentes como o quartzo, K-feldspato, mica e menos comumente do plagioclásio, bem como pequenas quantidades de granada, zircão, turmalina e espinélio (magnetita). Os tipos de rochas detríticas podem ser vistos como acidentais, misturas mecânicas de minerais resistentes e não geneticamente relacionadas. Como exemplo, um arenito rico em feldspato pode ter ortoclásio e microclínio, bem como inúmeros membros da série dos plagioclásios. Tal variedade aleatória na composição dos feldspatos não é obtida nas assembleias ígneas devido aos controles físico-químicos na sequência de cristalização.

Rochas sedimentares químicas que resultam da precipitação orgânica ou inorgânica dos minerais podem ser interpretadas, em grande parte, em termos dos princípios físico-químicos que são aplicados a baixas temperaturas

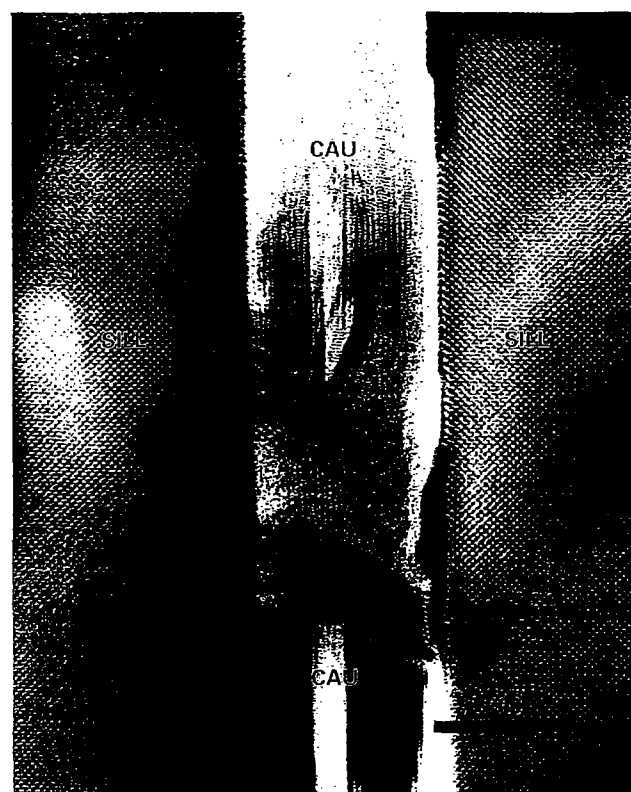



FIGURA 21.9 Imagem obtida num microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução de uma reação interrompida de sillimanita (sill) alterando-se para caulinita (cau) em condições aquosas e de baixa temperatura. (Cortesia de A. J. Brearley, Department of Earth and Planetary Sciences, University of New Mexico, Albuquerque.)

TABELA 21.8 Subdivisão das rochas sedimentares em três categorias principais

I Rochas sedimentares terrígenas (textura clástica)	II Rochas sedimentares aloquímicas (bioquímicas/biogênicas com textura clástica)	III Rochas sedimentares ortoquímicas
conglomerados, brechas, arenitos e argilitos	calcários, dolomitos, fosforitos, *chert* e carvão	evaporitos, *chert*, travertino e formações ferríferas
aglomerados e arenitos vulcanoclásticos		

(25°) e pressão atmosférica (ver, por exemplo, as Figs. 11.18 e 11.19). Tais assembleias sedimentares químicas, contudo, não são randômicas ou acidentais, mas refletem as concentrações dos íons em solução, bem como as condições, tais como a temperatura, pressão e salinidade das bacias sedimentares. Por exemplo, a sequência de minerais nas camadas evaporíticas pode ser relacionada às concentrações dos íons em solução na salmoura da qual eles precipitaram (ver Quadro 16.2). Exemplos de precipitados químicos comuns são a calcita, aragonita, gipsita, anidrita e halita. Nas formações ferríferas sedimentares, a hematita, magnetita, siderita e ankerita, bem como o *chert*, são considerados produtos de sedimentação química.

Classificação

Rochas sedimentares são, em geral, *estratificadas*, isto é, elas são caracterizadas por camadas ou estratos que são separados (ou distinguidos) entre si por diferenças no tamanho de grão, na composição mineralógica, cor ou estrutura interna. Outras feições que são diagnósticas unicamente de origem sedimentar são: estruturas sedimentares primárias tais como marcas de ondas; a presença de fósseis, presença de grãos cuja forma é resultado de transporte (denominados como grãos *detríticos* ou *clásticos*) e a presença de um mineral que é invariavelmente de origem sedimentar, como a glauconita.

Todas as rochas sedimentares podem ser agrupadas em três amplas categorias: terrígenas, aloquímicas e ortoquímicas, como apresentado na Tabela 21.8. A identificação do tipo de rocha sedimentar dentro de cada uma destas três amplas categorias baseia-se na sua composição mineralógica e nas texturas (inclusive na forma e no tamanho de grão).

Rochas sedimentares terrígenas

Rochas sedimentares terrígenas consistem em *grãos detríticos*, que formam o arcabouço da rocha e que são unidos pelo cimento; estes grãos detríticos (ou clastos) são conhecidos como *grãos do arcabouço*. Variadas quantidades de matriz, a qual consiste em material fragmentado substancialmente menor que a dimensão média dos grãos do arcabouço, podem estar presentes. Devido ao tamanho normalmente muito fino do grão do material da matriz, pode ser difícil determinar quando é de origem detrítica e quando é diagenética. A expressão textural das rochas dominadas por material detrítico é uma composição de tamanho de grão, forma do grão, seleção e angulosidade dos grãos do arcabouço. Uma escala universalmente adotada para o tamanho do grão dos sedimentos *detríticos* (ou *clásticos*) é apresentada na Tabela 21.9. Exemplos de vários graus de seleção são dados na Fig. 21.10.

Rochas clásticas são dominadas por grãos detríticos (arcabouço) e incluem conglomerados, brechas, arenitos e argilitos. *Conglomerados* e *brechas* consistem em grandes clastos (matacões, blocos, seixos e grânulos) com ou sem matriz arenosa; conglomerados apresentam clastos com pronunciado arredondamento e as brechas contêm clastos mais angulosos. Fragmentos vulcânicos podem ser um componente predominante de algumas rochas sedimentares que geralmente são

TABELA 21.9 Termos e dimensões para os tipos de sedimentos clásticos e rochas sedimentares clásticas*

	Nome	Milímetros	Micrômetros	Φ
CASCALHO		4.096		−12
	Matacão	256		−8
	Bloco	64		−6
	Seixo	4		−2
	Grânulo			
		2		−1
AREIA	Areia muito grossa	1		0
	Areia grossa	0,5	500	1
	Areia média	0,25	250	2
	Areia fina	0,125	125	3
	Areia muito fina			
		0,062	62	4
SILTE	Silte grosso	0,031	31	5
	Silte médio	0,016	16	6
	Silte fino	0,008	8	7
	Silte muito fino			
		0,004	4	8
	Argila			

* Conforme J. A, Uddden, J. A. (1898) e C. K. Wentworth (1924). A escala Φ, proposição de W. C. Krumbein (1934), está baseada na transformação logarítmica, $\Phi = -\log_2 S$, onde *S* é o tamanho do grão em milímetros. A escala Φ é geralmente utilizada nos estudos sedimentológicos por ser mais conveniente para a apresentação de dados do que se estes valores fossem fornecidos em milímetros.

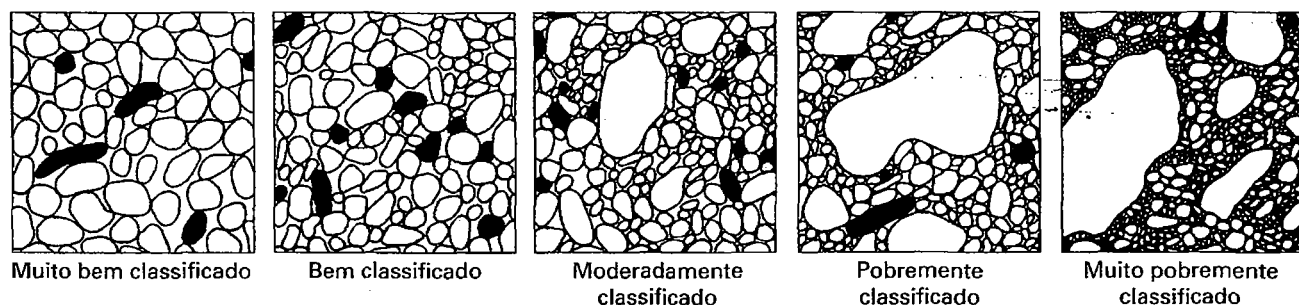



FIGURA 21.10 Graus de classificação para os arenitos e conglomerados (De Compton, R.R., 1962. *Manual of field geology*, John Wiley & Sons, New York)

classificados como *rochas piroclásticas*. Rochas piroclásticas de granulometria grossa, com tamanho de grão superior a 32 mm são chamadas de *aglomerados* (com clastos arredondados) ou brechas vulcânicas (com clastos angulosos). *Arenitos* têm granulometria mais fina (tamanho de grão entre 2 e 0,062 mm) e são facilmente classificados pelos teores de grãos clásticos (arcabouço) compostos de quartzo (ou *chert*), feldpatos e fragmentos líticos. Um esquema geralmente aceito para a classificação dos arenitos tem por base a população dos três componentes de grãos clásticos e está apresentado na Figura 21.11. Este esquema de classificação é mais aplicado ao estudo microscópico de estampas de arenitos, porque a escolha do nome esta baseado numa análise modal dos grãos clásticos. Contudo, com uma análise mais detalhada no campo com uma lupa de mão, um nome razoavelmente correto pode ser indicado. O material da matriz dos arenitos geralmente é composto de argilominerais e quartzo de granulometria muito fina. Quando a matriz do arenito constitui mais de 10% do volume, ela é classificada como um *wacke*. *Grauvacas* são arenitos predominantemente cinza-escuros e com matriz abundante. Arenitos *vulcanoclásticos* são primariamente constituídos de fragmentos vulcânicos, vidro vulcânico e cristais. Muitos tendem a ter cor verde devido à presença de clorita substituindo os minerais ferro-magnesianos. Cimentos comuns nos arenitos são quartzo, calcita e argilominerais. Hematita diagenética pode colorir de vermelho os arenitos. Nos arenitos vulcânicos, cimentos comuns são as zeólitas tais como a laumontita.

Argilito é um termo geral para os sedimentos compostos predominantemente de partículas na fração silte (0,062 a 0,004 mm) e na fração argila (< 0,004 mm). Eles não são estudados em amostras de mão devido ao tamanho de grão extremamente fino. Métodos de estudo em laboratório para estas rochas finamente granuladas incluem técnicas de difração de raios X, microssonda eletrônica e microscopia eletrônica de varredura e de transmissão. *Siltitos* e *argilitos* são tipos

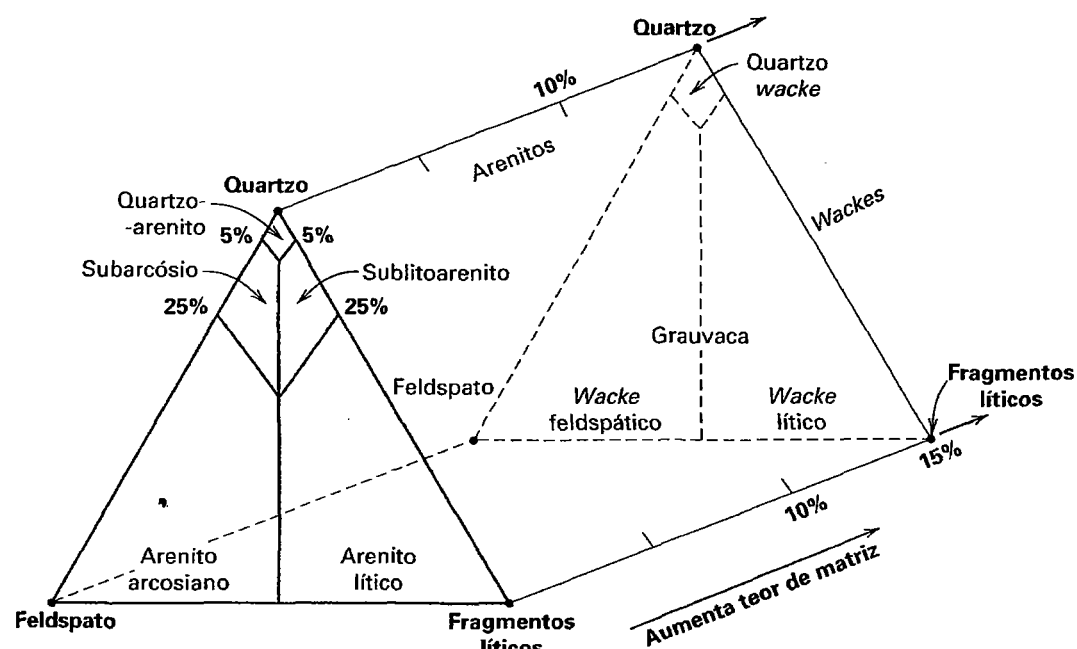



FIGURA 21.11 Classificação dos arenitos comuns (De Tucker, M. E. 1962. *Field description of sedimentary rocks*. John Wiley & Sons, New York.)

TABELA 21.10 Classificação das rochas terrígenas* (comparar com a Fig. 21.11 *relativa à classificação de arenitos*)

TAMANHO DE GRÃO		Composição			
		Fragmentos liticos (p. ex., chert, calcários, vulcânicas, granitos)		Quartzo	Feldspato
Bloco	**Conglomerado (arredondado) brecha (anguloso)**	Conglomerado (ou brecha) de blocos (p. ex., conglomerado de blocos graníticos)		Quartzo conglomerado (ou brecha) de blocos	
Seixo	**Conglomerado (arredondado) brecha (anguloso)**	Conglomerado (ou brecha) de seixos (p.ex., conglomerado de seixos de chert)		Quartzo conglomerado (ou brecha) de seixos	
Grânulo	**Conglomerado (arredondado) brecha (anguloso)**	Conglomerado (ou brecha) de grânulos (p.ex., conglomerado de grânulos calcários)		Quartzo conglomerado (ou brecha) de grânulos	Conglomerado (ou brecha) de grânulos feldspáticos
Areia	**Arenito**	***Wacke* (>10% de matriz**	*Wacke* lítico[†]	Quartzowacke	*Wacke* feldspático[‡]
Areia	**Arenito**	**Arenito (<10% de matriz**	Arenito lítico	Quartzo arenito	Arenito feldspático[‡]
Silte	Composição não pode ser avaliada em função do pequeno tamanho de grão				
Silte	*Siltito*				
Argila	Argilito – ausência de fissilidade Folhelho – apresenta fissilidade				

* Modificado de Stuttner, L.J. and Meyers, J. 1991. Field study of the petrology of sedimentary rocks. *Manual for geological field study of Northern Rocky Mountains*. Indiana University, Bloomington, 306-326.

[†] *Wackes* de cor preta, altamente litificados, são também referidos como grauvacas.

[‡] *Wackes* feldspáticos e arenitos vermelhos ou roseos são referidos como *arcósios*.

de rochas constituídos predominantemente de partículas na fração silte e argila, respectivamente. *Folhelho* é uma rocha caracterizada pela *fissilidade*, ou seja, capacidade de partir em finas estampas, geralmente paralelas ao acamamento. *Argilitos* não são fisseis e geralmente tem uma textura granulada ou maciça. *Ardósia* se refere a um argilito com uma clivagem (que pode ser ou não paralela ao acamamento e geralmente é resultado de metamorfismo).

Uma classificação esquemática das rochas sedimentares terrígenas é apresentada na Tabela 21.10.

Rochas carbonáticas aloquímicas

Rochas carbonáticas aloquímicas apresentam texturas clásticas (fragmentadas) análogas àquelas observadas nas rochas terrígenas, mas a interpretação textural destas rochas mineralogicamente simples não é sempre confiável, devido ao fato de a calcita recristalizar facilmente e também porque a dolomita secundária (substituindo carbonato de cálcio original; processo denominado de dolomitização) quase sempre destrói a textura do carbonato original. As interpretações texturais de tais calcários ou dolomitos podem ser impossíveis a partir de amostras de mão.

Calcários consistem em duas classes de constituintes, ortoquímicos e aloquímicos. Estes constituintes se originaram de dentro da bacia de deposição do calcário e são chamados de *intrabacinais*. Os componentes ortoquímicos são de dois tipos: (1) *vasa de calcita microcristalina*, que é um carbonato finamente granulado que precipitou no fundo da bacia e (2) *cimento de calcita espática*, que se apresenta em grão mais grosso do que a vasa e também é mais claro ou translúcido. Este tipo de calcita com granulometria mais grossa é um cimento que preenche os poros da rocha e é precipitado de soluções *in situ*. Os componentes aloquímicos dos calcários são de 4 tipos: *intraclastos*, *oólitos*, *fósseis* e *péletes*. *Intraclastos* representam fragmentos de sedimentos carbonáticos fracamente consolidados que foram removidos, transportados e redepositados por correntes dentro da bacia deposicional. Consistem em vários tipos de calcários e variam em tamanho de desde areia muita fina a silte. *Oólitos* na escala de 0,1 a 1,0 mm em diâmetro são esféricos e mostram estruturas concêntricas e radiais que lembram ovas de peixe. Geralmente formados ao redor de núcleos tais como fragmentos de conchas, péletes ou grãos de quartzo (tamanho areia). Eles se desenvolvem por acresção química sob influência de rolamento de ondas em ambiente

marinho raso. *Fósseis* de variados tipos são constituintes comuns nos calcários. *Péletes* são agregados homogêneos, microcristalinos bem arredondados de calcita com diâmetro entre 0,03 e 0,20 mm. São predominantemente os dejetos de moluscos, vermes e crustáceos.

Como as rochas carbonáticas tendem a ser misturas de (1) componentes aloquímicos previamente descritos, (2) vasa microcristalina e (3) cimento de calcita espática, Folk (1957) observou que numa primeira aproximação, calcários podem ser classificados com base na abundância volumétrica destes três tipos de materiais. Esta classificação de calcários, a qual ignora qualquer possibilidade de presença de componentes terrígenos (como grãos de quartzo detríticos) é apresentada na Fig. 21.12 Nesta figura, os *aloquímicos* (intraclastos, oólitos, fósseis e péletes) representam o arcabouço da rocha. A matriz microcristalina é equivalente à matriz argilosa de um arenito mal selecionado. O cimento de calcita espática que preenche os espaços porosos como nos arenitos ricos em quartzo é um precipitado químico. Uma rocha composta somente de carbonato microcristalino é chamada de *micrito*. Folk (1959) recomendou que após os calcários serem divididos em tipos I, II e III (ver a legenda da Fig. 21.12) é essencial descrever quais componentes aloquímicos (intraclastos, oólitos, fósseis ou péletes) predominam. Uma vez que seja conhecido, isto pode

FIGURA 21.12 Classificação dos carbonatos em termos de porcentagem de volume de grãos aloquímicos, matriz de calcita microcristalina e cimento de calcita espática (De Folk, R. L. 1959. Practical petrographic classification of limestones. *Bulletin of the American Association of Petroleum Geologists* 43:1-38). O campo referente aos carbonatos comuns está hachurado. Tipo I indica um calcário que consiste em uma mistura de constituintes aloquímicos e cimento de calcita espática; tipo II apresenta uma porcentagem variável de grãos aloquímicos em uma matriz microcristalina; tipo III é somente uma matriz de calcita microcristalina (chamada *micrito*).

ser incorporado no esquema de nomenclatura pelo uso como prefixo de partes dos nomes aloquímicos (*intra* de intraclasto; *oo* para oólito; *pel* de péletes e *bio* para biogênicos, no lugar de fóssil). Isto permite, por exemplo, os termos bioesparito e biomicrito, ambos consistindo em fragmentos fósseis, mas em diferentes tipos de matriz (*bioesparito* = um calcário comum com mais de 10% de aloquímicos numa matriz dominantemente de calcita espática; *biomicrito* = um calcário com mais de 10% de aloquímicos em uma matriz micrítica). Outros termos são apresentados na porção superior do triângulo na Fig. 21.12.

Ainda há outra classificação comumente utilizada para os calcários, conforme delineado por R.J. Dunham (1962), que dá ênfase à textura deposicional da rocha diferente do enfoque de Folk que é o conteúdo em micrito da rocha. A classificação de Dunham enfatiza a questão de "os grãos do arcabouço (aloquímicos de Folk) estão bem em contato entre si, isto é, eles estavam bem empacotados quando foram depositados?"

Como ambas as classificações são quase igualmente populares, as duas estão combinadas na representação gráfica da Fig. 21.13 Os termos *argilito, wacke, packstone, grainstone* e *boundstone* foram introduzidos por Dunham (1962) para refletir, em um extremo, menos de 10% dos grãos (*argilito*) e, em outro extremo, o predomínio dos componentes originais que estão unidos (*boundstone*).

O termo *boundstone* é o equivalente do *biolitito*, um calcário feito de estruturas orgânicas que se desenvolveram *in situ* formando uma massa compacta de rocha durante o crescimento. Wacke reflete mais de 10% dos grãos em uma vasa microcristalina (micrito); *packstone* é um calcário suportado por grão com matriz micrítica e cimento de calcita espática e *grainstone* é um calcário suportado por grãos mas com pouca matriz micrítica, se tiver. Cada um dos dois esquemas da Fig. 21.13 pode ser usado para classificar calcários com base na observação cuidadosa através de lupa de mão no campo ou um microscópio binocular no laboratório.

Dolomitos são rochas carbonáticas ricas em Ca-Mg e consistindo predominantemente no mineral dolomita. Em inglês, "dolomite" designa tanto a rocha quanto o mineral. Para evitar confusão, foi proposto o termo "dolostone" para a rocha, mas ele é condenado por muitos autores. Dolomitos em sequências calcário-dolomito podem mostrar relações irregulares ou de corte-preenchimento com os calcários indicando que os dolomitos foram formados pela substituição de calcita precoce pela dolomita tardia. Tais observações formam a base para a interpretação dos processos de *dolomitização* os quais envolvem a substituição do carbonato de cálcio original nos calcários pelo carbonato Ca-Mg (dolomita) a qualquer instante durante ou depois da deposição Algumas vezes é possível com a lupa de mão observar os limites rômbicos dos grãos de dolomita cortando através dos fragmentos fósseis; contudo estas observações são melhor obtidas em observação microscópica de estampa petrográfica.

"Energia", agitação ou força da corrente decrescendo ←

Suportada por argila					Suportada por grão					Componentes originais reunidos durante a deposição
<10% de grãos	<10% de grãos				Micrito ≥ espato	(espato >>> micrito)				
Argilito	*Wacke* Pelwacke	Biowacke	Oowacke	Intrawacke	Packstone	Grainstone Pélete grainstone	Bio-grainstone	Grainstone oolítico	Grainstone intraclasto	Boundstone
Micrito	Pel-micrito	Bio-micrito	Oomicrito	Intra-micrito		peles-parito	Bio-esparito	Oo-esparito	Intra-esparito	Biolitito
	(Alo) Micrito					(Alo) Esparito				
<10% *de grãos*	>10% de grãos					Grãos aloquímicos cimentados por calcita espática				*In-situ* Estruturas orgânicas (arcabouço do tipo reef)
Micrito >> espato						Espato >> micrito				

→ "Energia", agitação ou força da corrente aumentando

FIGURA 21.13 Classificação das rochas carbonáticas conforme Folk (1959) e Dunham (1962). O cabeçalho na base da tabela representa a classificação de R. L. Folk; aquele na parte superior da tabela, a classificação de R. J. Dunham. (De Sttutner, L. J. E J. Meyers, 1991. *Manual for geological study of Northern Rocky Mountains*. Indiana University, Bloomington, 305-26.)

Rochas sedimentares ortoquímicas

Rochas sedimentares ortoquímicas são o resultado da precipitação direta na bacia deposicional pela ação química resultante de trocas ambientais (por exemplo mudanças climáticas). São três as rochas sedimentares que estão nesta categoria: evaporitos, formações ferríferas bandadas e travertinos. *Cherts* estratificados também podem ser resultado da origem química direta.

Evaporitos Quando um corpo de água marinha restrito ou águas de lagos salinos evaporam, os elementos em solução (ver Quadro 16.2) são precipitados no que são denominados evaporitos. Mais de 80 minerais (excluindo o material clástico) foram registrados nos evaporitos e da maioria destes cloretos, sulfatos, carbonatos e boratos, somente cerca de 11 estão entre os constituintes principais (ver Quadro 16.2). Na evaporação, a sequência geral de precipitação é: alguma calcita, $CaCO_3$ (quando o volume de água marinha é reduzido pela evaporação para aproximadamente a metade), gipsita, $CaSO_4{\cdot}2H_2O$, ou anidrita, $CaSO_4$ (quando o volume é reduzido para aproximadamente 1/5 do original), halita, NaCl (com 1/10 do volume original) e finalmente sulfatos e cloretos de Mg e K. Se todo o sal em uma coluna de 305 m de água do mar for precipitado, deverá formar 0,15 m de sulfato de cálcio, 3,6 m de NaCl e 0,8m de sais portadores de K e Mg o que produz uma camada total de sal com 4,6 m de espessura.

Em depósitos naturais, minerais que precipitam-se precocemente na sequência tendem a apresentar abundância crescente. Gipsita e anidrita são os minerais evaporíticos mais abundantes e geralmente formam camadas maciças. A deposição do gipsita ou da anidrita depende da temperatura e da salinidade da salmoura; anidrita é formada com concentrações de sais a temperaturas mais elevadas do que aquelas da gipsita. Halita forma aproximadamente 95% dos minerais de Cl em uma sequência evaporítica. Depósitos de sais mais solúveis tais como a silvita, KCl, carnallita, $KMgCl_3{\cdot}6H_2O$; polialita, $K_2Ca_2Mg(SO_4)_4{\cdot}2H_2O$ são raros, pois não são depositados até que a completa aridez seja obtida. Contudo, localmente, grandes depósitos (particularmente de silvita) são formados e são extensivamente minerados como fonte primária de potássio.

Formações ferríferas Formações sedimentares, ferríferas e bandadas são comuns em sequências de rochas de idade pré-cambriana. Estas formações ricas em ferro, as quais geralmente intemperizam para uma cor marrom-avermelhada escura como o resultado da formação de hematita vermelha e goethita castanha-amarelada (e/ou limonita), podem apresentar uma estratificação sedimentar bem desenvolvida (tal como bandeamento numa escala de milímetros, centímetros ou metros) bem como texturas oolíticas. A química total destas formações ferríferas reflete a elevada química não usual das águas originais a partir da qual as sequências se precipitam. A Tabela 21.11 dá os componentes em óxidos maiores de uma formação ferrífera sedimentar com carbonato-silicato-*chert* e magnetita. Seus componentes maiores são SiO_2, FeO, Fe_2O_3, MgO, CaO e CO_2 com somente pequenas quantidades de Al_2O_3, MnO, Na_2O e K_2O. Quando a composição química média de muitas formações ferríferas bem estudadas são recalculadas em uma base livre de H_2O- e CO_2- resultam as curvas da Fig. 21.14. Os dados químicos plotados neste gráfico representam a composição total das formações ferríferas sedimentares (e, por conseguinte, não metamorfizadas), bem como as sequências ferríferas metamorfizadas. Durante o metamorfismo das formações ferríferas, CO_2 e H_2O são perdidos em reações de descarbonatação e desidratação. Contudo, a fim de comparar a química dos materiais não metamorfizados e dos metamorfizados é melhor compará-los sem referência a

TABELA 21.11 Composição química de uma formação carbonato-silicato-*chert*-magnetita-ferrífera com área do Trough Labrador, Canadá, e minerais comuns na formação ferrífera*

	Porcentagem de peso	Minerais comuns
SiO_2	29,60	*Chert* – SiO_2
Al_2O_3	0,78	Magnetita – Fe_3O_4
Fe_2O_3	11,70	Hematita – Fe_2O_3
FeO	32,00	Siderita – $FeCO_3$
MnO	0,85	Ankerita – $CaFe\ CO_3$
MgO	3,62	Calcita – $CaCO_3$
CaO	2,73	Greenalita – $(Fe,Mg)_3Si_2O_5(OH)_4$
Na_2O	0,01	Minesotaíta – $(Fe,Mg)_3Si_4O_{10}(OH)_2$
K_2O	0,25	Estilpnomelano – $K(Fe^{+2},Mg,Fe^{+3})_8(Si,Al)_{12}(O,OH)_{27}$
H_2O	0,83	Riebeckita – $Na_2Fe^{+2}_3Fe^{+3}_2Si_8O_{22}(OH)_2$†
CO_2	18,10	
Total	100,47	

* De Klein, C., and Fink, R.P. 1976. Petrology of the Sokoman iron-formation in the Howells River area, at thewestern edge of the Labrador Trough. *Economic Geology* 71:4532-87.

† Comum como crocidolita nas formações ferríferas da África do Sul e oeste da Austrália.

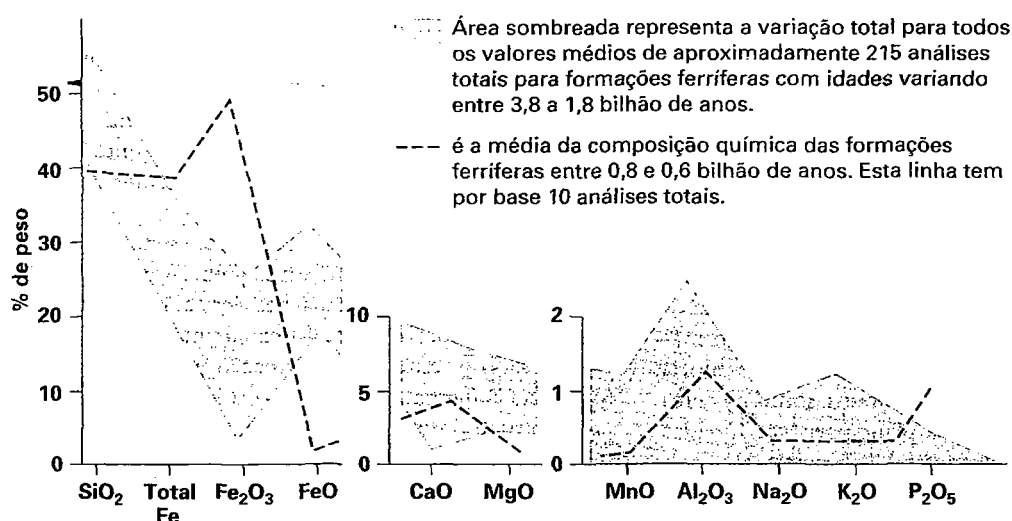



FIGURA 21.14 Diagrama dos componentes químicos maiores, em termos de óxidos, das formações ferríferas pré-cambrianas sendo os resultados recalculados para 100% em uma base livre de H_2O. Observe que os dados para os vários componentes são apresentados em relação a três diferentes escalas (verticais) para porcentagem de peso. Ver Quadro 16.1 para a distribuição das idades (de Klein, C. 2005. Some Precambrian banded iron-formations (BIFs) from around the world: Their age, geologic setting, mineralogy, metamorphism, and origin. *American Mineralogist* 90:1473-99).

CO_2 e H_2O. A Figura 21.14 apresenta a composição química média destas sequências sedimentares.

Minerais comuns em formações ferríferas pré-cambrianas estão listados na Tabela 21.11. Comumente *chert*, magnetita e carbonatos ricos em Fe (siderita e ankerita) são os constituintes mais comuns. Hematita e diversos silicatos ricos em Fe (grenalita, minesotaíta e estilpnomelano) podem também ser localmente abundantes. Greenalita, $(Fe,Mg)_3Si_2O_5(OH)_4$ é o análogo rico em Fe da antigorita, minesotaita $(Fe,Mg)_3Si_4O_{10}(OH)_2$ é o equivalente rico em Fe do talco e o estilpnomelano, $K(Fe^{+2}, Mg,Fe^{+3})_8(Si,Al)_{12}(O,OH)_{27}$ apresenta uma complexa estrutura com camadas silicatadas estreitamente relacionada com a biotita. Riebeckita, $Na_2Fe^{+2}_3Fe^{+3}_2Si_8O_{22}(OH)_2$, é abundante especialmente a variedade fibrosa *crocidolita*, do Pré-Cambriano, presente nas formações ferríferas bandadas do oeste da Austrália e da África do Sul. Este anfibólio rico em sódio é considerado de origem diagenética nestas rochas sedimentares.

Grandes áreas de formações ferríferas pré-cambrianas são encontradas na região do Lago Superior dos Estados Unidos, na região do Trough Labrador, no Canadá, Hamersley Range do oeste da Austrália, na região do Transvaal na África do Sul, e no Brasil (ver também Quadro 16.1).

Travertino. este é um material calcário depositado a partir de fontes naturais (frequentemente fontes termais) sob condições atmosféricas. Se o depósito é poroso, é conhecido como *tufo calcário*. Estes depósitos predominam em regiões calcárias onde a circulação da água subterrânea contendo CO_2 incorporou considerável carbonato de cálcio em solução. Quando as águas subterrâneas atingem a superfície sob forma de fontes, parte do CO_2 é perdida, resultando na precipitação do carbonato de cálcio como travertino.

Descrição adicional dos tipos de rochas

Conglomerado. Conglomerados podem ser considerados como cascalhos consolidados. Eles são compostos de clastos grossos, variando em dimensões desde matacões até grânulos e que foram arredondados por transporte. Os clastos isolados podem ser compostos inteiramente de quartzo (por exemplo, *conglomerado de seixos de quartzo ou conglomerado quartzoso*) ou podem ser fragmentos de rocha que não foram decompostos (por exemplo, *conglomerado com blocos de granito* ou *conglomerado com grânulos de calcário*). Conglomerados finos gradam para arenitos grossos.

Aglomerado. É uma rocha piroclástica contendo abundantes fragmentos subangulares a arredondados (bombas) em uma matriz fina e de origem vulcânica. O arredondamento dos matacões e seixos é devido à erosão por água corrente. Aglomerados são comuns próximo aos cones vulcânicos. Uma *brecha vulcânica* tem composição similar mas os fragmentos são mais angulosos.

Arenito. Rocha sedimentar cimentada ou litificada com tamanho de grão variando entre 0,062 e 2 mm. Os grãos componentes geralmente são arredondados por ação de águas, mas podem ser mais ou menos angulosos. As partículas detríticas (clastos) podem ser quartzo, fragmentos de rocha, detritos vulcânicos, matéria orgânica ou qualquer outro material

clástico. Arenitos são texturalmente subdivididos em arenitos e *wackes* com base nos conteúdos da matriz detrítica (ver Fig. 21.11). O termo arenito ou *wacke* é prefixado com um modificador composicional como no *arenito lítico, arenito arcoseano, wacke feldspático e quartzo wacke.* O cimento que liga os grãos de areia pode ser sílica, carbonato (geralmente calcita), óxido de ferro (hematita ou goethita) ou minerais argilosos. A cor da rocha depende, em grande parte, do tipo de cimento. As rochas com sílica ou calcita como material de ligação têm cores claras, geralmente branco a cinza, amarelo-claro ou pardo; já as que contêm óxido de ferro são vermelhas ou castanho-avermelhadas. Quando um arenito fratura, geralmente é o cimento que quebra, pois os grãos individuais permanecem intactos, de forma que a superfície recente da rocha pode ter aspecto e sensação granular. *Arcóseo* é um arenito com mais de 25% de clastos de feldspato. Arcóseos são sempre rosados ou vermelhos devido ao elevado conteúdo em K-feldspato e assim têm aparência semelhante a um granito. O intemperismo químico atuante sobre estas rochas é pequeno. Uma *grauvaca* é um tipo de arenito de cor cinza-esverdeada, matriz argilosa, grãos de areia com seleção pobre e abundantes fragmentos líticos.

Siltito, argilito e folhelho. Estes nomes de rochas estão baseados em partículas sedimentares com um tamanho de grão fino (<1/16 mm). Não é possível descrever a composição destas rochas em amostras de mão devido ao pequeno tamanho de grão. *Siltitos* não apresentam fissilidade, isto é, não apresentam quebra ao longo dos planos de acamamento. *Argilito* é uma rocha sem fissilidade com detritos no tamanho argila. Um *folhelho* é uma rocha sedimentar silicatada e físsil com predomínio de partículas no tamanho silte e argila. A cor destas rochas geralmente é de tons de cinza, embora também possa ser marrom, vermelho ou verde a preto. São compostos predominantemente de argilominerais com quartzo e micas, mas sua granulação é fina demais para permitir o reconhecimento dos seus minerais a olho nu. Pela introdução de quartzo e um acréscimo no tamanho de grão, eles gradam para grauvacas e arenitos e, com presença de calcita, gradam para calcários.

Calcários. O calcário é composto essencialmente por calcita, $CaCO_3$, o precipitado químico mais abundante nas rochas sedimentares. Embora a calcita possa ser precipitada diretamente da água do mar, a maioria dos calcários resulta da precipitação orgânica. Muitos organismos que vivem no mar extraem carbonato de cálcio da água para construir as resistentes conchas de proteção. Com a morte dos organismos, as partes resistentes e carbonáticas acumulam-se no fundo do mar. Quando a vida marinha é abundante, grande espessura de conchas e outras partes resistentes podem acumular-se e quando consolidadas tornam-se calcários. Existem muitas variedades de calcários. *Giz* é um calcário micritico predominantemente formado por conchas de foraminíferos. *Coquina* é um calcário constituido de conchas fósseis e fragmentos fracamente cimentados; é encontrado ao longo das costas da Flórida e do México. Calcário litográfico é um calcário finamente granulado, antigamente utilizado para tipografia. É predominantemente um micrito e o exemplo mais famoso ocorre em Solenhofen (Alemanha). Um argilito é um calcário suportado por lama e que contém menos de 10% de grãos tamanho areia ou cascalho; é o equivalente ao micrito. O termo *micrito,* para um calcário de carbonato de cálcio microcristalino, é muito melhor que argilito, termo que pode ser confundido com argilito terrígeno. Um *wacke* é um calcário suportado por lama com mais de 10% de partículas tamanho areia ou cascalho. Subdivisões referentes ao *wacke* (de acordo com R. J. Dunham, 1962, e R.L. Folk, 1959, respectivamente, ver Fig. 21.13) são pélete *wacke* (pelmicrito), *biowacke* (biomicrito), oólito wackestone (oomicrito) e intraclasto *wackestone* (intramicrito). *Packstone* é um calcário clássico em que os grãos estão em contato, porém algum micrito pode estar presente. *Grainstone* é uma rocha carbonática na qual os grãos estão em contato e que pode conter somente uma pequena quantidade de lama. *Grainstones* foram divididos por R.J. Dunham (1962) em pélete grainstone, biogranstone, grainstone oolítico e intraclasto grainstone (Fig. 21.13). Termos equivalentes (de acordo com R. L. Folk, 1959) são pelsparito, bioesparito, ooesparito e intraesparito. Um *boundstone* é uma rocha carbonática na qual as partes esqueletais foram cimentadas *in situ* durante a sua formação e permanecem na sua posição de crescimento. Este é o equivalente do biolitito, o qual é uma típica estrutura de recife (estruturas orgânicas) onde os elementos do esqueleto e fragmentos são cimentados por carbonato biogênico.

Dolomito. Lembra perfeitamente os calcários na aparência, o que torna impossível identificá-lo sem o auxílio de um teste químico. Dolomitos geralmente não se formaram por precipitação química primária, mas são o resultado da alteração de calcários onde parte do cálcio é substituído por magnésio. Este processo é a dolomitização que se crê ocorrer pela ação da água do mar logo após a deposição primária do calcário ou pela ação da circulação de água subterrânea após a consolidação da rocha e o soerguimento acima do nível do mar.

Sínter silicoso. Em certas regiões vulcânicas observa-se que as fontes quentes depositam um material opalino conhecido como sínter silicoso ou geiserita. Os depósitos aparentemente resultam tanto da evaporação como da secreção de sílica por algas.

Terra de diatomáceas. Trata-se de um depósito feito de diatomáceas e que apresenta uma coloração clara, é macio e friável. Diatomáceas são organismos unicelulares que vivem em água doce e também na água do mar e que têm capacidade de secretar carapaças de material opalino. Quando estes organismos morrem, suas pequenas conchas acumulam-se e constroem um depósito do tipo giz denominado de *terra de diatomácea.*

Evaporitos, formações ferríferas e **travertino** são descritos nas páginas 623-624.

Rochas metamórficas

Rochas metamórficas são derivadas de rochas pré-existentes (ígneas, sedimentares ou metamórficas) por recristalização no estado sólido. Isto resulta em mudanças mineralógicas, texturais e estruturais. Tais mudanças podem ser o resultado de marcantes variações na temperatura, pressão, fluidos e no *stress* cisalhante em profundidades consideráveis na crosta da Terra. Efeitos intempéricos em condições atmosféricas não são considerados como etapas do processo de metamorfismo, bem como reações químicas envolvendo a fusão parcial que são atribuídas a processos ígneos. Embora mudanças metamórficas, tais como a recristalização e as reações químicas entre os minerais constituintes, ocorram essencialmente no estado sólido, os sólidos podem trocar espécies químicas com pequenas quantidades da fase líquida consistindo principalmente em H_2O (como água, vapor ou fluido supercrítico, dependendo da temperatura e pressão na qual a reação ocorre). As condições gerais da formação de rochas metamórficas vão desde aquelas que formam as rochas sedimentares essencialmente em condições de T e P atmosféricas até aquelas das rochas ígneas que são o resultado da cristalização de um magma a alta T. Rochas metamórficas podem ser o resultado também de grandes mudanças na pressão em conjunto com o aumento da temperatura de metamorfismo. Excluindo o ganho ou a perda de fluidos, muitas reações metamórficas são geralmente consideradas como essencialmente **isoquímicas**; isto implica que a química total das rochas durante a recristalização e as reações químicas permanece constante. Se não for este o caso, e se, por exemplo, os fluidos em circulação introduzem elementos adicionais na rocha, diz-se que a rocha passou por **metassomatismo**.

A feição textural mais óbvia na maioria das rochas metamórficas (exceto aquelas com origem em metamorfismo de contato, ver o texto a seguir) é o alinhamento dos minerais ao longo de superfícies planas. Por exemplo, um folhelho que somente sofreu um leve metamorfismo pode apresentar uma clivagem bem desenvolvida ao longo de superfícies planas quando recristalizado sob *stress* e irá produzir uma ardósia. Com o incremento da temperatura de metamorfismo a recristalização de minerais originalmente em uma granulometria muito fina irá originar *xistos* de granulometria mais grossa com minerais alinhados segundo camadas paralelas (conhecido como *xistosidade*). As rochas de granulometria mais grossa e que apresentam evidente bandeamento mineralógico são conhecidas como *gnaisses* (exibindo *textura gnáissica*).

De uma forma geral, rochas metamórficas podem ser divididas em dois grupos: (1) aquelas formadas por metamorfismo de contato, tipicamente sem atuação direta de *stress* e (2) aquelas formadas por metamorfismo regional com *stress* direcionado. Rochas que resultam de **metamorfismo de contato** ocorrem como zonas concêntricas (auréolas) ao redor de intrusões ígneas. Em tais rochas é típica a ausência de xistosidade e o gradiente de temperatura relativamente elevado que se estabelece do contato da intrusiva para a rocha encaixante não afetada origina zonas com diferentes assembleias mineralógicas. Arenitos são convertidos em quartzitos e folhelhos são substituídos por rochas densas e de granulometria fina denominadas cornubianitos. **Rochas de metamorfismo regional** são o resultado de incrementos na T, na P, ou em ambos, e deformação, numa escala regional (áreas com extensões de poucas centenas a milhares de quilômetros) sempre em resposta ao soerguimento de montanhas ou ao soterramento profundo de rochas. Rochas que sofreram com metamorfismo de contato ou metamorfismo regional geralmente refletem um aumento na temperatura (progressivo ou metamorfismo **progradante**) nas suas assembleias. Contudo, quando assembleias originadas pela alta temperatura (como rochas ígneas ou rochas metamórficas de alta temperatura) são superpostas por condições de metamorfismo de temperatura mais baixa, o processo é chamado de metamorfismo retrógrado (ou regressivo)*. Metamorfismo retrógrado geralmente requer a adição de fluidos.

A fotografia obtida com o microscópio eletrônico de transmissão (MET), de uma reação metamórfica progressiva na qual a moscovita origina como produtos de reação feldspato potássico, biotita, espinélio, e coríndon é apresentada na Figura 21.15. Esta reação interrompida mostra o reagente original, moscovita (com algum Mg e Fe substituindo o Al octaédrico na estrutura) e dois dos produtos: feldspato potássico e biotita. A reação completa é:

moscovita (contendo algum Mg e Fe) $\rightarrow$
K-feldspato + biotita + espinélio + coríndon + H_2O'

Um exemplo de uma reação metamórfica retrógrada de um piroxênio original de alta temperatura (de composição enstatita, $MgSiO_3$, mas com simetria monoclínica, chamado *clinoenstatita*) alterando-se para uma mistura de produtos silicatados e hidratados (incluindo *biopiribólios*, ver página 484), é apresentado na imagem do METAR da Figura 21.16 A clinoenstatita original (marcado como *cpx*, abreviatura para o termo genérico clinopiroxênio) está crivada de lamelas que representam estruturas silicatadas com cadeias de larguras variáveis (estas são mais largas que as cadeias unitárias que são encontradas na estrutura do piroxênio original). Na porção esquerda, a banda larga e homogênea é talco, que é o último produto de alteração estável. A equação qualitativa para esta reação é:

$$\underset{\text{clinoenstatita}}{xMgSiO_3} + nH_2O \rightarrow \underset{\text{antofilita}}{yMg_7Si_8O_{22}(OH)_2} + \text{"biopiribólios"} + \underset{\text{talco}}{zMg_3Si_4O_{10}(OH)_2}$$

* N. de R.T.: Ou retrometamorfismo.

FIGURA 21.15 Micrografia ao microscópio eletrônico de transmissão de uma moscovita primária (Mu) que reagiu parcialmente para plaquetas de biotita (Bi) e feldspato potássico (kf) como resultado do metamorfismo entre 750 e 900°C. Os outros produtos de reação mencionados no texto (espinélio e coríndon) não são observados nesta imagem (De Brearley, A.J. 1986. An electron optical study of muscovite breakdown in pelitic xenoliths during pyrometamorphism, *Mineralogical Magazine* 50:385-97.)

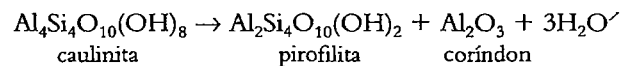
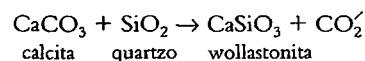
FIGURA 21.16 Imagem ao microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução (METAR) de uma reação retrógrada interrompida na qual o piroxênio original e de alta temperatura transforma-se em uma mistura de anfibólios, "biopiribólios" bem como talco. O piroxênio original é identificado como cpx (clinopiroxênio; que é uma forma monoclínica com composição de enstatita). Os anfibólios são as listas verticais mais finas, com larguras variáveis; e talco (tc) está presente no canto esquerdo (comparar com a Fig. 18.43). Esta mistura de silicatos ocorre no Meteorito Allende. (Cortesia de A. J. Brearley, Department of Earth Planetary Sciences, University of Mexico, Albuquerque.)

Composição química

As variações gerais das composições químicas das rochas metamórficas são tão amplas quanto aquelas das rochas ígneas e sedimentares combinadas, pois elas são produtos recristalizados e foliados de rochas ígneas ou sedimentares. Embora a maioria das reações metamórficas ocorra sem adição de espécies químicas às rochas, alguns componentes químicos podem ser perdidos, especialmente durante as variações metamórficas de temperatura mais alta. Por exemplo, um folhelho, o qual é predominantemente composto de minerais hidratados, tais como os argilominerais, pode converter-se em uma ardósia e subsequentemente num xisto com o aumento de temperatura, quando as assembleias minerais tornam-se gradualmente menos hidratadas, devido a uma *desidratação* progressiva. Em outras palavras, com o aumento da temperatura durante o metamorfismo, geralmente há perda de água pela rocha. De forma semelhante, rochas sedimentares ricas em carbonatos, enquanto sob aumento de temperaturas no metamorfismo, tenderão a perder CO_2 num processo denominado *descarbonização*. Estes processos estão ilustrados a seguir:

$$\underset{\text{caulinita}}{Al_4Si_4O_{10}(OH)_8} \rightarrow \underset{\text{pirofilita}}{Al_2Si_4O_{10}(OH)_2} + \underset{\text{coríndon}}{Al_2O_3} + 3H_2O'$$

e

$$\underset{\text{calcita}}{CaCO_3} + \underset{\text{quartzo}}{SiO_2} \rightarrow \underset{\text{wollastonita}}{CaSiO_3} + CO_2'$$

Embora estas perdas de H_2O e de CO_2 com uma fina camada de fase fluida ao redor dos grãos minerais sejam comuns durante as condições de metamorfismo progressivo, adições de espécies químicas à rocha a partir de uma fase fluida já são consideradas partes de processos metassomáticos.

Composição mineralógica

A composição mineralógica de uma rocha que não foi submetida a condições metamórficas será geralmente muito diferente daquela apresentada pelo seu equivalente metamórfico. A extensão destas diferenças é amplamente controlada por mudanças marcantes de *T* e *P* durante o metamorfismo; a intensidade do metamorfismo pode ser expressa em termos de *grau* muito baixo, baixo, médio e alto (Fig. 21.17). *Mudanças no grau meta-*

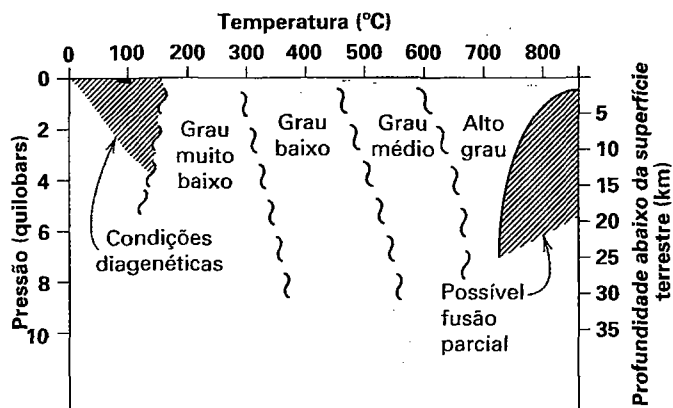



FIGURA 21.17 Diagrama esquemático *P-T* delineando os campos aproximados para os vários graus metamórficos. As áreas sombreadas marcam "condições diagenéticas" que representam as condições gerais de litificação do sedimento a baixa temperatura. (Conforme Winkler, H. G. 1974 *Petrogenesis of metamorphic rocks.* Springer-Verlag, New York, 5, com algumas modificações.)

mórfico são refletidas em mudanças nas assembleias mineralógicas das rochas. Petrólogos, em sua descrição das mudanças mineralógicas nas rochas como uma função do aumento da temperatura de metamorfismo, em geral as representam graficamente. Esta aproximação gráfica está apresentada na Fig. 21.18 para um *chert*-dolomito-calcário que foi submetido a condições diversas pelas temperaturas metamórficas. Os cátions componentes da assembleia mineralógica da rocha sedimentar original (Figura 21.18a) são corretamente justificados pelos componentes dos vértices dos triângulos. Contudo, CO_2, embora presente na composição da dolomita e da calcita, não é representado. Semelhantemente, as proporções dos cátions de quaisquer dos minerais hidratados, como na Fig. 21.18c (por exemplo, talco ou tremolita) são justificados, mas (OH) não é apresentado. Esta é uma prática relativamente comum em petrologia metamórfica para permitir a representação de minerais carbonáticos, minerais anidros e hidratados nos mesmos diagramas de composção. A justificativa teórica para isto é que H_2O (ou OH) e CO_2 são os constituintes maiores do fluido metamórfico que, em muitos casos, é considerado como tendo estado presente e em equilíbrio com os vários minerais por meio do processo metamórfico; estes componentes são frequentemente citados como *componentes perfeitamente móveis.*

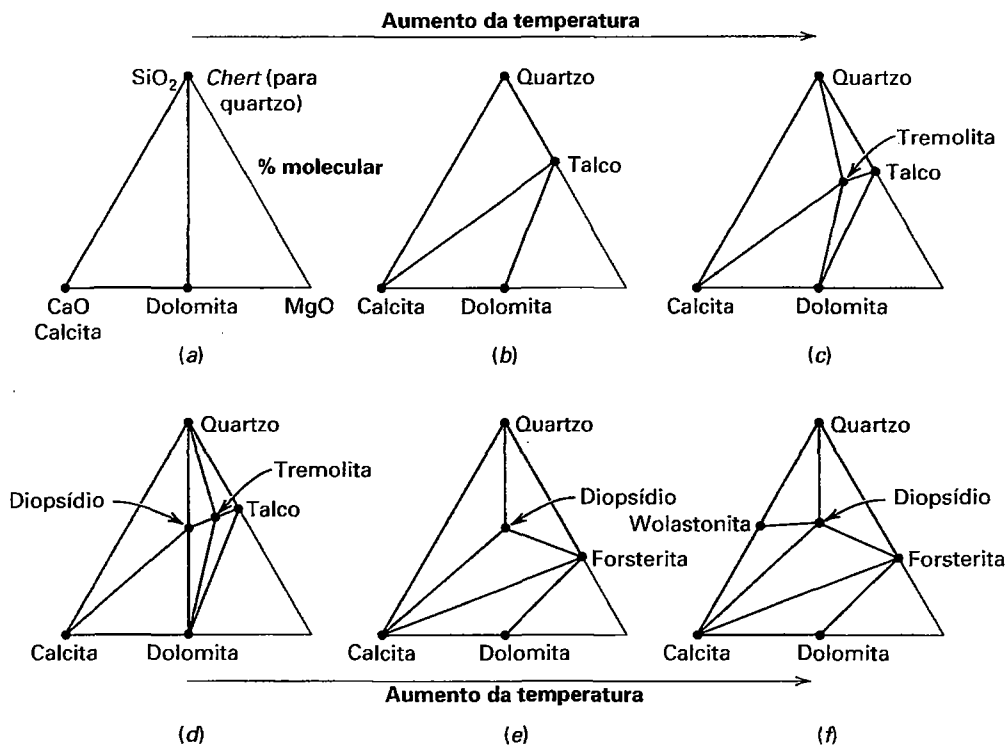
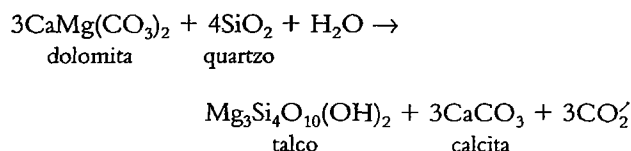



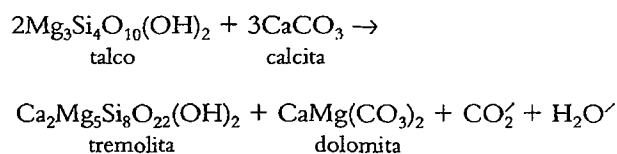
FIGURA 21.18 Algumas das mudanças de assembleias como resultado do incremento de temperatura no sistema $CaO-MgO-SiO_2-CO_2-H_2O$. O triângulo em (a) representa a assembleia sedimentar original no sistema (a composição de um calcário dolomítico do tipo *chert* é somente representada de forma parcial neste triângulo, pois também contém pequenas quantidades de FeO). O triângulo em (*f*) representa uma assembleia de mais alta temperatura (metamorfismo de contato) e os outros triângulos representam graus intermediários de metamorfismo.

Em termos gráficos, isto significa que todos os minerais hidratados contendo CO_2 do sistema $CaO-MgO-SiO_2-CO_2-H_2O$ foram projetados do seu posicionamento químico em um sistema de 4 componentes (por exemplo, $CaO-MgO-SiO_2-CO_2$ para os carbonatos e $CaO-MgO-SiO_2-H_2O$ para os silicatos hidratados) em um plano anidro e sem carbonatos, respectivamente. Os sistemas $CaO-MgO-SiO_2-CO_2$ ou $CaO-MgO-SiO_2-H_2O$ podem ser considerados como tetraedros nos quais o vértice (acima do plano da página) é o componente CO_2 ou H_2O. Os triângulos apresentados na Fig. 21.18 são as bases triangulares destes tetraedros nos quais os carbonatos ou composições hidratadas foram projetadas.

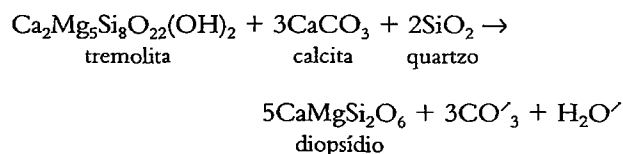
Da Fig. 21.18*a* para a 21.18*b*, o sedimento original foi submetido a condições metamórficas de grau muito baixo (*T* entre 150° e 250°C; Fig. 21.17) como apresentado para a formação do talco de acordo com:

$$\underset{\text{dolomita}}{3CaMg(CO_3)_2} + \underset{\text{quartzo}}{4SiO_2} + H_2O \rightarrow \underset{\text{talco}}{Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2} + \underset{\text{calcita}}{3CaCO_3} + 3CO_2'$$

Isto é representado nos diagramas pela reorientação das linhas de ligação que conectam as assembleias minerais estáveis.

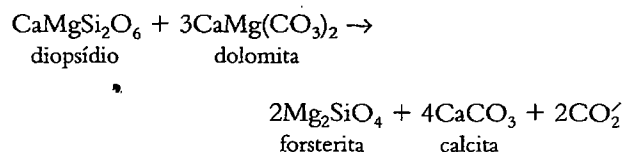
A assembleia na porção direita da equação acima, quando sob baixas condições metamórficas (T entre 250°C e 450°C), reagirá da seguinte forma:

$$\underset{\text{talco}}{2Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2} + \underset{\text{calcita}}{3CaCO_3} \rightarrow \underset{\text{tremolita}}{Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2} + \underset{\text{dolomita}}{CaMg(CO_3)_2} + CO_2' + H_2O'$$

O produto tremolita está plotado na Fig. 21.18*c*.

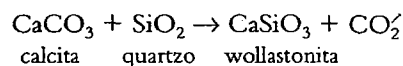
Sob condições metamórficas de grau médio (entre 450°C e 600°C), a tremolita transforma-se em diopsídio de acordo com:

$$\underset{\text{tremolita}}{Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2} + \underset{\text{calcita}}{3CaCO_3} + \underset{\text{quartzo}}{2SiO_2} \rightarrow \underset{\text{diopsídio}}{5CaMgSi_2O_6} + 3CO'_3 + H_2O'$$

Como resultado, diopsídio agora é parte da assembleia, conforme apresentado na Fig. 21.18*d*.

Já sob condições metamórficas de alto grau (superior a 600°C), pode-se formar a forsterita conforme é apresentado:

$$\underset{\text{diopsídio}}{CaMgSi_2O_6} + \underset{\text{dolomita}}{3CaMg(CO_3)_2} \rightarrow \underset{\text{forsterita}}{2Mg_2SiO_4} + \underset{\text{calcita}}{4CaCO_3} + 2CO_2'$$

A ocorrência de forsterita está apresentada na Fig. 21.18*e*.

Sob altas temperaturas, como aquelas próximas a zonas de contato de uma intrusão ígnea (metamorfismo de contato) wollastonita pode ser formada pela reação com fluidos com elevado CO_2:

$$\underset{\text{calcita}}{CaCO_3} + \underset{\text{quartzo}}{SiO_2} \rightarrow \underset{\text{wollastonita}}{CaSiO_3} + CO_2'$$

A wollastonita, produto da reação é mostrada na Fig. 21.18*f*.

Os tipos de reações anteriormente mencionadas podem ser estudadas experimentalmente, suprindo-nos com informações quantitativas em termos de variações de temperatura e de pressão nas quais os reagentes originam os produtos (ver Figs. 11.16 e 11.17). Isto nos fornece estimativas razoavelmente próximas das condições de metamorfismo das rochas que são semelhantes na composição química total e na composição do fluido àquelas que são estudados no laboratório.

Para representar graficamente as trocas mineralógicas e de assembleias que ocorrem nas rochas de composição mais complexa do que o exemplo apresentado na Fig. 21.18, alguns componentes químicos pelo qual o sistema químico é definido devem ser combinados. Os componentes catiônicos (ou cátion-óxido) mais comumente combinados nas representações gráficas são aqueles que substituem-se mutuamente no mesmo local do cátion na estrutura cristalina. Por esta razão, ($MgO + FeO + MnO$), ($K_2O + Na_2O$) e ($Al_2O_3 + SiO_2$) são geralmente selecionados como componentes para combinação. O diagrama de composição triangular da Fig. 21.19 permite a representação gráfica de um número relativamente grande de composições silicatadas metmórficas comuns como resultado da combinação de ($MgO + FeO$) no canto esquerdo inferior; os outros cantos representam componentes óxidos simples. Neste diagrama, minerais hidratados são plotados sem levar em conta o conteúdo em (OH) ou H_2O da sua fórmula. Isto equivale a expor que as composições minerais hidratadas são projetadas na base triangular ($MgO + FeO$) $-$ Al_2O_3 $-$ SiO_2 do vértice H_2O na configuração tetraédrica. Estes diagramas composicionais são muito úteis para a visualização de todos os minerais que tenham possibilidade de ocorrer num sistema químico específico. Eles também são utilizados para indicar, de uma forma geral, quais minerais são encontrados juntos num grau metamórfico específico. Na Fig. 21.19, as linhas de ligação conectam somente aqueles minerais que são encontrados em coexistência a altas temperaturas metamórficas (acima de uma variação estimada entre 650° a 850°C).

A maior desvantagem deste diagrama é que as séries binárias Fe-Mg (por exemplo, Mg_2SiO_4 a Fe_2SiO_4) somente aparecem como pontos em vez de segmentos lineares (ou barras composicionais). Para evitar a necessidade de combinar componentes em diagramas de composições triangulares, vá-

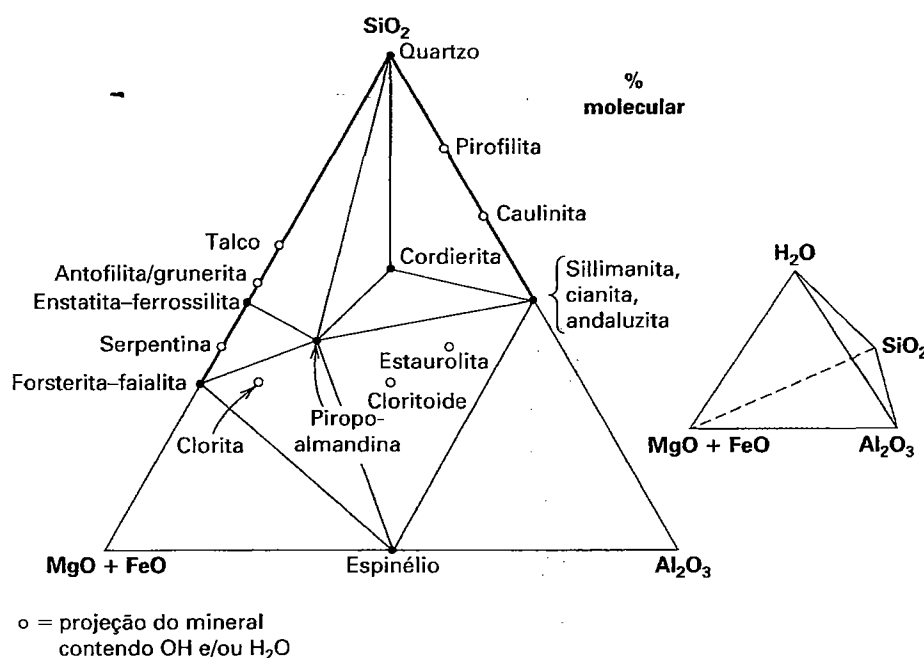



FIGURA 21.19 A composição de silicatos metamórficos e diagenéticos comuns no sistema MgO-FeO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O. O triângulo, que é livre de água, pode ser considerado uma projeção de um vértice H_2O num tetraedro (ver o suplemento). Todos os minerais contendo HO e/ou H_2O são apresentados por círculos abertos; todos os minerais anidros, como pontos pretos. Dentro do triângulo, são apresentadas linhas conectando as composições dos minerais que são geralmente formados a temperaturas de metamorfismo muito elevadas (entre 600° e 850°C). Estas linhas representam a coexistência (isto é, compatibilidades). Para a localização gráfica das composições minerais no triângulo, ver a Fig. 19.66.

rios outros esquemas de projeção gráfica foram planejadas na petrologia metamórfica.

Num estudo sistemático de folhelhos e seus equivalentes metamórficos nas Highlands da Escócia, publicado em 1912, G. Barrow delimitou várias zonas metamórficas com base na ocorrência de *minerais índices.*[1] Em temperaturas de metamorfismo sucessivamente mais elevadas, notou que as rochas argilosas apresentavam o desenvolvimento dos seguintes minerais índices: inicialmente clorita, então biotita, depois almandina, subsequentemente estaurolita, então cianita e quando em temperaturas ainda mais altas, sillimanita. Progressões semelhantes de minerais são encontradas em outras regiões metamórficas contendo rochas argilosas, como na região da Nova Inglaterra. Quando áreas de ocorrência de um mineral índice específico são delimitadas num mapa geológico, como a região rica em clorita ou a região rica em biotita, a linha que marca a primeira aparição do mineral índice recebe o nome de *isógrada* ("mesmo grau"). As isógradas refletem posições de grau metamórfico semelhante em termos de P e T. Isógradas são identificadas com o nome do mineral índice apropriado, ou o par mineral, tal como isógrada da biotita, isógrada da granada, isógrada da estaurolita, isógrada sillimanita-K-feldspato e assim por diante.

Em regiões onde pressões muito altas foram geradas durante o processo metamórfico, as assembleias mineralógicas finais serão diferentes para uma mesma composição total específica daquelas onde elevadas temperaturas foram predominantes. Rochas ricas em alumínio e que sofreram metamorfismo em temperaturas elevadas geralmente contêm sillimanita, enquanto aquelas submetidas a pressões mais elevadas (com algum incremento na temperatura, ver Fig.11.17) contêm cianita. Semelhantemente, assembleias basálticas de alta temperatura ocorrem como eclogitos de granulometria grossa (ver Fig. 11.15) nas regiões de alta pressão da crosta inferior da Terra.

Além da subdivisão dos campos de P e de T em termos de graus de metamorfismo muito baixo, baixo, médio e alto grau (Fig. 21.17), rochas metamórficas são sempre classificadas em termos da fácies metamórfica. *Uma fácies metamórfica é um conjunto de assembleias minerais metamórficas repetidamente associadas no espaço e no tempo, tal que há uma relação constante e, potanto, previsível entre a composição mineralógica e a composição química.* Uma fácies metamórfica é definida não em termos de um simples mineral índice, mas pela associação de assembleias mineralógicas; alguns exemplos de fácies metamórficas estão a seguir. Fácies *zeólita* representa o grau mais baixo de metamorfismo. A assembleia mineralógica inclui zeólitas, clorita, moscovita e quartzo.

[1] Um mineral índice é aquele que se desenvolveu sob condições específicas de pressão e temperatura, caracterizando, portanto, um determinado grau de metamorfismo. Quando se lida com metamorfismo progressivo, o mineral índice é aquele cuja primeira aparição (considerando-se a progressão de baixo para alto grau de metamorfismo) marca o limite externo do grau mais baixo.

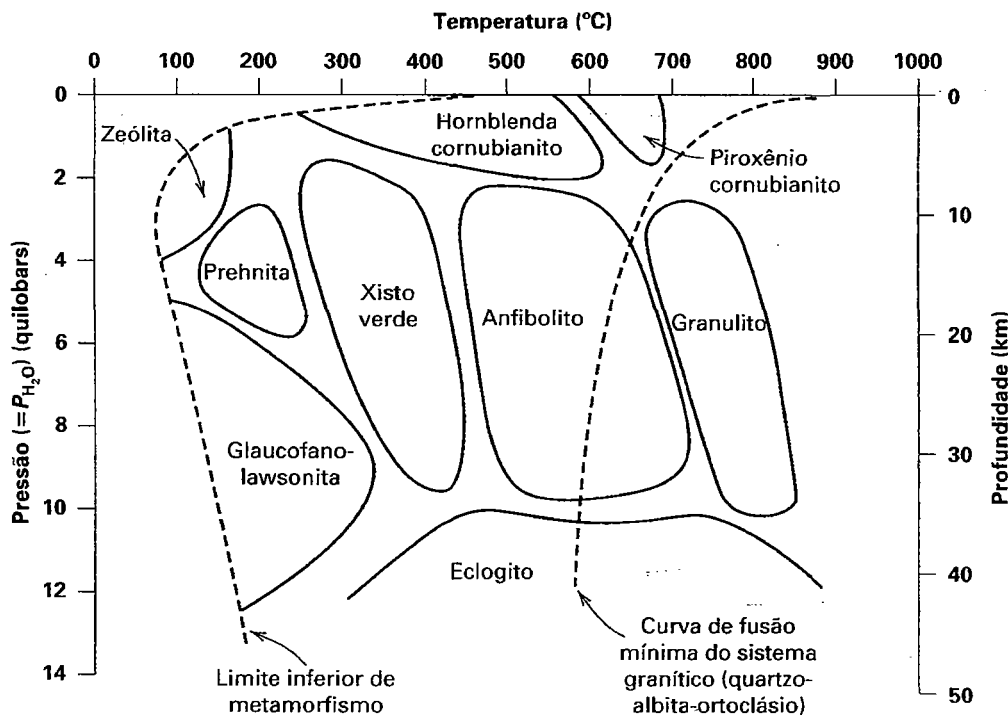



FIGURA 21.20 Esquema preliminar das fácies metamórficas em relação a pressão (P_{H_2O}) e temperatura, em que todos os limites são gradacionais. (Modificado de Turner, F.J. 1968. *Metamorphic petrology*. McGraw-Hill Book Co., New York. 366. Copyright 1968 de McGraw-Hill, Inc. Utilizado com a permissão de McGraw-Hill Book Co.) Compare com a Fig. 21.17.

Fácies xisto verde é a fácies metamórfica de baixo grau em terrenos regionalmente metamorfizados. A assembleia mineralógica pode incluir clorita, epídoto, moscovita, albita e quartzo. *Fácies anfibolito* ocorre em terrenos metamórficos de médio a alto grau de metamorfismo. Os constituintes minerais incluem hornblenda, plagioclásio e almandina em basaltos metamorfizados e estaurolita e sillimanita em folhelhos metamorfizados. *Fácies glaucofano-lawsonitaxistos* (ou xistos azuis) são representadas por temperaturas de metamorfismo relativamente baixas, mas pressões elevadas em zonas orogênicas recentes, como a Califórnia e o Japão. Constituintes característicos são lawsonita, jadeíta, albita, glaucofano, moscovita e granada em basaltos metamorfizados. *Fácies granulito* reflete condições de temperaturas máximas em metamorfismo regional, como aquelas geralmente atingidas nos terrenos arqueanos (Pré-Cambriano). Minerais característicos são a granada rica em piropo e onfacita em basaltos metamorfizados. Estas assembleias são comuns em chaminés kimberlíticas, muitas das quais associadas com diamantes. Um diagrama delineando os campos aproximados das várias fácies metamórficas em termos de P e de T é apresentado na Fig. 21.10.

Minerais considerados comuns em rochas metamórficas são listados na Tabela 21.12. Exemplos de assembleias minerais em rochas ricas em carbonatos e em rochas ricas em alumínio em função do incremento do grau metamórfico são apresentados na Tabela 21.13.

TABELA 21.12 Silicatos comuns nas rochas metamórficas

Filossilicatos	talco serpentina clorita moscovita biotita
Inossilicatos	antofilita cummingtonita-grunerita tremolita-actinolita hornblenda glaucofano clinopiroxênio com componente jadeíta (alta pressão) diopsídio ortopiroxênio wollastonita*
Tectossilicatos	quartzo plagioclásio, exceto para composições muito ricas em An microclínio e ortoclásio
Nesossilicatos e Sorossilicatos	granada (piropo a altas pressões) epídoto cianita, sillimanita, andaluzita vesuvianita* forsterita estaurolita cloritoide

*Especialmente comum em rochas metamórficas de contato.

TABELA 21.13 Exemplos de assembleias minerais metamórficas produzidas durante metamorfismo progressivo em rochas ricas em carbonatos e folhelhos aluminosos

	Rochas ricas em carbonato de cálcio (veja Fig. 21.18)	Folhelhos (ricos em Al)
Grau muito baixo	Calcita–dolomita–talco e calcita–quartzo–talco	Moscovita–clorita–quartzo–feldspato
Grau baixo	Calcita–dolomita–tremolita e calcita–tremolita–quartzo	Biotita–moscovita–clorita–quartzo–feldspato
Grau médio	Calcita–dolomita–diopsídio e calcita–diopsídio–quartzo	Estaurolita–granada–biotita–moscovita–quartzo–feldspato
Grau alto	Calcita–dolomita–forsterita e calcita–diopsídio–quartzo	Sillimanita–granada–biotita–moscovita–quartzo–feldspato

Tipos de rochas

Algumas das rochas metamórficas mais comuns são brevemente descritas a seguir:

Ardósia. Ardósias são rochas metamórficas de granulometria excepcionalmente fina e que apresentam uma propriedade marcante conhecida como *clivagem ardosiana*, que permite que a rocha se parta em camadas finas e contínuas.* A sua cor geralmente é cinza a preta, mas pode ser verde, amarela, castanha e vermelha. Ardósias são resultado do metamorfismo de folhelhos. Sua clivagem ardosiana característica pode ou não ser paralela aos planos de acamamento dos folhelhos primários. Ardósias têm uma ocorrência relativamente comum.

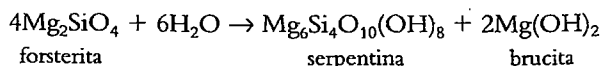
Mármore. Um mármore é um calcário metamorfizado. É uma rocha recristalizada composta de grãos de calcita, ou mais raramente, dolomita. Os grãos individuais podem ser tão pequenos que não são identificados visualmente, mas também podem ser grossos e apresentar claramente a clivagem característica da calcita. Como os calcários, um mármore é caracterizado pela baixa dureza e efervescência com ácidos. Quando puro, o mármore é branco, mas várias impurezas podem criar uma ampla variação de cores. São encontrados em muitas localidades e podem ocorrer em camadas extensas e espessas. Comercialmente, o termo *mármore* é utilizado para indicar qualquer rocha de carbonato de cálcio passível de ser polida e, assim, alguns calcários podem ser incluidos nesta categoria.

Xisto. Xistos são rochas metamórficas identificadas pela presença de uma foliação ou clivagem bem desenvolvida, ao longo da qual a rocha pode ser facilmente quebrada. Um exemplo comum é o *xisto micáceo***, o qual consite essencialmente de quartzo e mica, geralmente moscovita, biotita ou ambas. Mica é o mineral predominante, ocorrendo em folhas irregulares e em massas folheadas. Todas as placas de mica dispõem-se com seus planos de clivagem paralelos entre si e dão uma aparência com admirável laminação. Xistos micáceos frequentemente contêm minerais acessórios característicos, tais como granada, estaurolita, cianita, sillimanita e andaluzita; assim, a rocha pode ser chamada de *granada-micaxisto* ou *estaurolita-micaxisto*. Outras variedades de xistos, predominantemente derivadas do metamorfismo de rochas ígneas máficas são o talcoxisto, cloritaxisto, hornlendaxisto e anfibolito. Elas são caracterizadas, como os seus nomes indicam, pela predominância de algum mineral metamórfico ferromagnesiano.

Gnaisse. Quando a palavra *gnaisse* é utilizada isoladamente, refere-se a uma rocha metamórfica com uma foliação grossa. O bandamento é causado pela segregação do quartzo e do feldspato em camadas que se alternam com camadas de minerais máficos. Como o metamorfismo de muitas rochas ígneas ou rochas sedimentares pode resultar na formação de um gnaisse, há muitas variedades com associações minerais variadas. Logo, são dadas denominações como plagioclásio-biotitagnaisse, hornblendagnaisse ou piroxênio-granadagnaisse. Quando tem-se certeza que o gnaisse é resultado do metamorfismo sobre uma rocha ígnea, o nome da rocha ígnea pode ser utilizado na terminologia metamórfica, como *granitognaisse* ou *sienitognaisse*. Gnaisses graníticos, isto é rochas derivadas do metamorfismo de granitos, são especialmente comuns em terrenos pré-cambrianos.

Quartzito. Como o nome indica, um quartzito é uma rocha composta essencialmente de quartzo, e foi formada pelo metamorfismo de um arenito quartzoso. É uma rocha comum e amplamente distribuída, na qual a dissolução e a redeposição da sílica deram origem a uma rocha compacta de grãos de quartzo comprimidos. Distingue-se de um quartzoarenito não metamorfizado pela fratura, a qual num quartzito metamórfico corta os grãos, mas, num arenito, passa ao redor deles.

Serpentinito. Um serpentinito é uma rocha composta essencialmente do mineral serpentina, derivada pelo metamorfismo retrógrado e hidratação de rochas ígneas de alta temperatura, como o dunito e o peridotito. A olivina primária forsterítica origina, em temperatura mais baixa (retrógrado) e num ambiente metamórfico hidratado, serpentina e brucita de acordo com:

$$\underset{\text{forsterita}}{4Mg_2SiO_4} + 6H_2O \rightarrow \underset{\text{serpentina}}{Mg_6Si_4O_{10}(OH)_8} + \underset{\text{brucita}}{2Mg(OH)_2}$$

* N. de R.T.: Isso permite seu uso como telhas na Europa.

** N. de R.T.: Ou micaxisto.

Serpentinitos são compactos, de coloração verde a verde-amarelada e podem apresentar um tato levemente untuoso. Podem conter cromita e platina, como nos Montes Urais (Rússia) ou ser fonte de níquel quando associado com garnierita (minério rico em minerais com níquel), como na Nova Caledônia.

Pedra-sabão. Rocha metamórfica com uma textura maciça ou xistosa e baixa dureza, composta essencialmente de talco finamente granulado. Geralmente é um produto de alteração metamórfica de uma rocha primária rica em silicatos ferro-magnesianos.

Anfibolito. Rocha metamórfica não foliada ou com uma foliação incipiente composta essencialmente de anfibólio e plagioclásio. Algumas variedades podem consistir quase que integralmente em hornblenda. Nomes de minerais são utilizados como prefixos para indicar a presença de espécies específicas, com por exemplo, *granadaanfibolito* e *biotitaanfibolito*. Anfibolitos podem ser produtos metamórficos de rochas ígneas básicas ou de rochas carbonáticas argilosas.

Xisto verde. Rocha com foliação marcante composta essencialmente de clorita, actinolita (ou hornblenda),epídoto e albita. *Rocha verde* é uma denominação de campo aplicada para rochas basálticas ou doleríticas levemente metamorfizadas e que apresentam uma cor verde caracterísitica causada pela presença de clorita, actinolita e epídoto.

Granulito. Rocha metamórfica de alto grau, granulometria relativamente grossa e com um forte acamamento devido à ocorrência de lentes de quartzo e feldspato, achatadas e orientadas. Outros constituintes maiores podem ser o piroxênio, granada, cordierita, cianita e sillimanita. A mica pode ocorrer ou não e minerais prismáticos não são observados. O termo granulito pode ser antecedido pelo nome de um ou uma série de nomes de minerais, como *granadagranulito* ou *granada-cianita-granulito*. De forma semelhante, a composição química e mineralógica da rocha pode ser expressa pelo uso de um prefixo, por exemplo, *sienitogranulito*.

Eclogito. É uma rocha densa, granular e que resulta de metamorfismo de altas temperaturas e pressões. É predominantemente composta por onfacita (um piroxênio com composição na série diopsídio-jadeíta) granada rica em piropo. Apresenta a composição total de um gabro (ou basalto, ver Fig. 11.15). Outros minerais que podem estar presentes são quartzo, cianita, enstatita, olivina e rutilo. Geralmente, nomes de minerais são utilizados como qualificadores, como no *cianitoeclogito*.

Escarnito. Rocha de metamorfismo de contato e metassomatismo e que ocorre dentro da auréola de um corpo ígneo intrusivo. É o resultado de considerável substituição metassomática da rocha original, em geral calcária. Prefixos minerais são utilizados para indicar o mineral dominante, como por exemplo, *escarnito a andradita*.

Cornubianito. Nome germânico antigo para uma rocha compacta e com consistência semelhante à de um chifre. Atualmente o termo é restrito a uma rocha metamórfica, de granulometria fina e resultante de metamorfismo de contato. Não apresenta os grãos minerais orientados e é composto de quartzo, mica, feldspato, granada, andaluzita e/ou cordierita e pequenas quantidades de anfibólio e piroxênio. O nome pode ser modificado pela notação dos constituintes mais importantes, por exemplo, *cordierita-andaluzitacornubianito*.

Referências e leituras adicionais

Best, M. G. 2003. *Igneous and metamorphic petrology*, 2nd ed. Blackwell Publishing, 729 pp.

Blatt, H. 1992. *Sedimentary petrology*, 2nd ed. W.H. Freeman and Co., San Francisco.

Blatt, H., Middleton, G. and Murray, R. 1980. *Origin of sedimentary rocks*, 2nd ed. Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J.

Blatt, H., and R. J. Tracy. 1996. *Petrology: Igneous, sedimentary, and metamorphic*. W. J. Freeman and Company, New York.

Boggs, S. 1992. *Petrology of sedimentary rocks*. Macmillan Publishing Co., New York.

Burns, R. G., ed. 1979. *Marine minerals*. Reviews in Mineralogy 6. Mineralogical Society of America, Washington, D.C.

Cerný, P., and T. S. Ercit. 2005. The classification of granitic pegmatites. *The Canadian Mineralogist* 43: 2005–2026.

Dietrich, R.V., and Skinner, B. J. 1979. *Rocks and rock minerals*. John Wiley & Sons, New York.

Dunham, R. J. 1962. Classification of carbonate rocks according to depositional texture. *American Association of Petroleum Geologists Memoir* 1: 108–21.

Folk, R. L. 1959. Practical petrographic classification of limestones. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 43: 1–38.

Fry, N. 1983. *The field description of metamorphic rocks*. John Wiley & Sons, New York.

Hess, P. C. 1989. *Origins of igneous rocks*. Harvard University Press, Cambridge, Massachusetts.

Hyndman, D. W. 1972. *Petrology of igneous and metamorphic rocks*. McGraw-Hill Book Co., New York.

Igneous rocks: A classification and glossary of terms. 2002. Recommendations of the International Union of Geological Sciences, Subcommission of the Systematics of Igneous Rocks. R. W. Le Maitre (ed.). 2nd ed. Cambridge University Press, Cambridge.

Jahns, R. H. 1952. The study of pegmatites. *Economic Geology*, 50th anniversary volume. 1025–1130.

Klein, C. 2008. *Mineral rocks: Exercises in crystal chemistry and mineral chemistry, crystallography, x-ray powder diffraction, mineral and rock identification, and ore mineralogy*, 3rd ed., Wiley, New York.

Spear, F. S. 1993. *Metamorphic phase equilibria and pressure-temperature time paths*. Mineralogical Society of America, Washington, D.C.

Stewart, F. H. 1963. Marine evaporites. U.S. Geological Survey Professional Paper nº 440-Y.

Tucker, M. E. 1982. *The field description of sedimentary rocks*. John Wiley & Sons, New York.

Turner, F. J. 1980. *Metamorphic petrology*, 2nd ed. McGraw-Hill Book Co., New York.

Winkler, H. G. F. 1979. *Petrogenesis of metamorphic rocks*, 5th ed. Springer-Verlag, New York.

Winter, J. D. 2001. *An introduction to igneous and metamorphic petrology*. Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey.

Yardley, B. W. D. 1989. *An introduction to metamorphic petrology*, John Wiley & Sons, New York.

CAPÍTULO

22 Tabelas de Determinação

Clivagem romboédrica {10-11} de fragmento de espato-da-islândia, o qual é uma variedade quimicamente pura, opticamente transparente e incolor de calcita, $CaCO_3$. A clivagem romboédrica e a alta efervescência com HCl a frio são altamente diagnósticos da calcita. Espécime da Mina de Calcita de Helgustadir, Eskifjordur, Sudur Mula Sysla, Islândia (Museu de Mineralogia de Harvard).

Este capítulo possui três tabelas de determinação de minerais. A Tabela 22.1 é baseada nas propriedades físicas que podem fácil e rapidamente determinar espécimes de mão. A Tabela 22.2 lista em ordem crescente a densidade relativa dos minerais que podem ser identificados por meio desse atributo. A Tabela 23.3 apresenta uma relação em ordem crescente do índice de refração (para minerais não opacos) daqueles minerais que podem ser identificados por esse parâmetro.

A Tabela 22.1 permite que um mineral seja identificado com base nas propriedades físicas facilmente acessíveis. Essas propriedades devem ser usadas com o entendimento de que para muitos minerais há variação das propriedades físicas de espécie para espécie. A cor, para alguns minerais, é constante*, mas não para outros**. A dureza, embora seja mais constante, pode variar levemente e, pela mudança no estado de agregação de um mineral, pode variar mais amplamente. A clivagem também pode ficar obscurecida em agregados de um mineral de grão fino. Ao utilizar essas tabelas, eventualmente será impossível diferenciar entre duas ou três espécies similares. Todavia, pela consulta das descrições dessas possíveis espécies minerais, relacionadas na seção "Descrições Sistemáticas" e pelos testes específicos lá fornecidos, uma decisão definitiva poderá usualmente ser feita.

Nas tabelas de determinação, somente os minerais comuns ou aqueles que, embora raros, possuem importância econômica, foram incluídos. A possibilidade de determinar um mineral que não está incluído nessas tabelas é pequena. Mas deve ser registrado que tal possibilidade existe. Os nomes dos minerais foram impressos em três estilos ou grafias diferentes, como **PIRITA**, CALCOCITA e Covellita, para indicar sua importância relativa e a frequência com que ocorrem, respectivamente. Quando há ambiguidade em classificar um mineral, ele foi incluído em duas ou mais divisões possíveis.

* N. de R.T.: Minerais chamados de idiocromáticos.

** N. de R.T.: Minerais chamados de alocromáticos.

O esquema geral de classificação foi esboçado na página 358. A divisão adequada para se procurar um mineral pode ser determinada pelo método dos testes lá indicados. Essas tabelas dividem-se em duas seções principais com base no brilho: (1) metálico e submetálico, e (2) não metálico. Os minerais metálicos são opacos e fornecem traços pretos ou em cores escuras, enquanto que os minerais não metálicos não são opacos e fornecem traços incolores ou de cores claras. Em seguida, as tabelas encontram-se subdivididas de acordo com a dureza. Essas subdivisões são facilmente determinadas. Para minerais não metálicos, são as que seguem:

- ≤ 2 ½, pode ser riscado pela unha.
- $>$ 2 ½ e ≤ 3, não pode ser riscado por uma unha, mas sim por uma moeda de cobre
- $>$ 3 e ≤ 5 ½, não pode ser riscado por uma moeda de cobre, mas pode ser por um canivete
- $>$ 5 ½ e ≤ 7, não pode ser riscado por um canivete, mas pode ser pelo quartzo
- $>$ 7, não pode ser riscado pelo quartzo.

Os minerais metálicos têm menos divisões de dureza. São elas: ≤ 2 ½; $>$ 2 ½ e ≤ 5 ½; $>$ 5 ½.

Os minerais não metálicos são, posteriormente, subdivididos de acordo com a existência ou não de uma clivagem *distinta*. Se a clivagem é indistinta e imperfeita ou obscura, o mineral é incluído entre aqueles que não têm clivagem. Os minerais cuja clivagem não pode ser observada facilmente, devido a certas condições do estado de agregação, foram incluídos em ambas as divisões.

Os minerais que se enquadram em uma dessas duas divisões da tabela foram, por sua vez, dispostos de acordo com vários métodos. Em alguns casos, aqueles que possuem clivagem similar foram agrupados juntos; frequentemente, a cor determina a ordem, e assim por diante. A coluna mais à esquerda indicará o método utilizado para o respectivo ordenamento.

Os números dados na coluna identificada pela letra **d** referem-se à densidade relativa. Essa é uma importante propriedade física diagnóstica, mas menos facilmente determinável do que o brilho, a dureza, a cor e a clivagem. Para uma discussão sobre a densidade relativa e métodos para uma determinação acurada, veja a página 59. Entretanto, se um espécime é puro e de tamanho suficiente, sua densidade relativa aproximada pode ser determinada pela simples medição comparativa na própria mão, sopesando-o. A seguir encontra-se uma lista de minerais comuns abrangendo uma ampla variação de densidade relativa. Pela experimentação com espécimes como estes, você poderá tornar-se experiente na determinação da densidade relativa. Após as tabelas de determinação (Tabelas 22.1) encontra-se uma lista de minerais comuns organizados de acordo com o valor crescente da densidade relativa (Tabela 22.2).

Gipsita	2,32	Pirita	5,02
Ortoclásio	2,57	Arsenopirita	6,07
Quartzo	2,65	Cassiterita	6,95
Calcita	2.71	Galena	7,50
Fluorita	3,18	Cinábrio	8,10
Topázio	3,53	Cobre	8,90
Coríndon	4,02	Prata	10,50
Barita	4,45		

Muitos minerais são polimorfos. O sistema cristalino dado nas tabelas é aquele da forma mais comumente observada.

Classificação geral das tabelas

Brilho – metálico ou submetálico

I. Dureza: ≤ 2 ½ (deixará uma marca sobre o papel). Página 636
II. Dureza: $>$ 2 ½, ≤ 5 ½ (pode ser riscado por uma faca; não deixará uma marca legível no papel). Página 637
III. Dureza: $>$ 5 ½ (não pode ser riscado por um canivete). Página 640

Brilho – não metálico

I. Traço definidamente colorido. Página 642
II. Traço incolor.
   A. Dureza: ≤ 2 ½ (pode ser riscado pela unha do dedo). Página 644
   B Dureza: $>$ 2 ½, ≤ 3 (não pode ser riscado por uma unha, mas pode ser por uma moeda de cobre).
      1. Clivagem distinta. Página 646
      2. Clivagem indistinta.
         a. Uma pequena lasca é fusível na chama de uma vela. Página 647
         b. Infusível na chama de uma vela. Página 648
   C. Dureza: $>$ 3, ≤ 5 ½ (não pode ser riscado por uma moeda de cobre, mas sim por um canivete).
      1. Clivagem distinta. Página 649
      2. Clivagem indistinta. Página 653
   D. Dureza: $>$ 5 ½, ≤ 7 (não pode ser riscado por um canivete, pode ser pelo quartzo).
      1. Clivagem distinta. Página 656
      2. Clivagem indistinta. Página 659
   E. Dureza: $>$ 7 (não pode ser riscado pelo quartzo).
      1. Clivagem distinta. Página 662
      2. Clivagem indistinta. Página 663

TABELA 22.1 Minerais organizados pelas diversas propriedades físicas

BRILHO: METÁLICO OU SUBMETÁLICO I. Dureza: ≤ 2½ (Deixará uma marca sobre o papel)					
Traço	**Cor**	**d**	**D**	**Observações**	**Nome; composição; sistema cristalino**
Preto	Preto do ferro	4,7	1–2	Comumente estilhaçado ou em agregados fibrorradiados	**PIROLUSITA** p. 408-410 MnO_2 Tetragonal
	Cinza do aço a preto do ferro	2,23	1–1½	Clivagem perfeita {0001}. Pode ser em placas de forma hexagonal. Tato untuoso.	**GRAFITA** p. 375-376 C Hexagonal
Preto a preto-esverdeado	Preto-azulada	4,7	1–1½	Clivagem perfeita {0001}. Pode ser em folhas de forma hexagonal. Traço esverdeado sobre a porcelana (grafita, preto). Tato untuoso.	MOLIBDENITA p. 391-392 MoS_2 Hexagonal
Preto-cinza	Preto-azulada a cinza- chumbo	7,6	2½	Clivagem cúbica perfeita {100}. Em cristais cúbicos. Maciça granular.	**GALENA** p. 378-379 PbS Isométrico
	Preto-azulada	4,5	2	Clivagem perfeita {010}. Laminado com estriamentos cruzados. Funde na chama da vela.	**ESTIBINITA** p. 387-388 Sb_2S_3 Ortorrômbico
Vermelho-brilhante	Vermelha a escarlate	8,1	2–2½	Clivagem perfeita {10$\bar{1}$0}. Brilho adamantino. Comumente maciço granular.	**CINÁBRIO** p. 386-387 HgS Hexagonal
	Vermelho-rubi	5,55	2–2½	Clivagem {10$\bar{1}$1}. Funde na chama da vela. Associado com pirargirita.	Proustita p. 393-394 Ag_3AsS_3 Hexagonal
Vermelho-castanho	Vermelha a escarlate	5,2	1+	Terroso. Frequentemente como pigmento em rochas. Hematita cristalizada é mais dura e preta.	**HEMATITA** p. 404-405 Fe_2O_3 Hexagonal
Vermelho-castanho a marrom-avermelhado	Vermelho-escura a preta	5,85	2½	Clivagem {10$\bar{1}$1}. Funde na chama da vela. Mostra cor vermelho-rubi-escura em lascas finas. Associado com outros minerais de prata.	Pirargirita p. 393-394 Ag_3SbS_3 Hexagonal
Preto; pode marcar o papel	Cinza do aço sobre superfície fresca oxidado Fica cinza-fosco	7,3	2–2½	Frequentemente maciça ou terrosa. Cinza-metálico brilhante em fraturas recentes; escurece quando exposto à luz.	ACANTITA p. 376-377 Ag_2S Isométrico
	Azul; pode ser preto-azulado se oxidado	4,6	1½–2	Geralmente em massas achatadas ou em cristais achatados, delgados, de 6 lados. Umedecido com água torna-se púrpura.	Covellita p. 384-386 CuS Hexagonal

TABELA 22.1 *(continuação)*

BRILHO METÁLICO OU SUBMETÁLICO
II Dureza $>2\frac{1}{2}$ e $\leq 5\frac{1}{2}$
(Pode ser riscado por um canivete; não deixará prontamente uma marca sobre o papel)

Traço	Cor	d	D	Observações	Nome, composição, sistema cristalino
Preto	Preta-cinza	4,4	3	Clivagem {110. Geralmente em massas laminadas exibindo clivagem. Associada com outros minerais de cobre.	ENARGITA p. 392-393 Cu_3AsS_4 Ortorrômbico
	Vermelha do cobre pálida; pode ser branca da prata, rosada	7,8	5-$5\frac{1}{2}$	Frequentemente maciça. Pode estar revestida com flor de níquel, verde. Associada com minerais de cobalto e níquel.	NICOLITA p. 383-384 NiAs Hexagonal
	Bronze-acastanhada em superfície recente; oxida adquirindo cor púrpura	5,1	3	Geralmente maciça. Associada com outros minerais de cobre; principalmente calcocita e calcopirita. "Minério pavão".	**BORNITA** p. 376-377 Cu_5FeS_4 Isométrico
	Bronze-acastanhada	4,6	4	Pequenos fragmentos magnéticos. Geralmente maciça. Frequentemente associada com calcopirita e pirita.	**PIRROTITA** p. 382-383 $Fe_{1-x}S$ Hexagonal
		4,6 a 5,0	$3\frac{1}{2}-4$	Partição octaédrica. Assemelha-se à pirrotita, com a qual comumente está associada, mas é não magnética.	Pentlandita p. 383-384 $(Fe, Ni)_9S_8$ Isométrico
	Amarela do latão	4,1 a 4,3	$3\frac{1}{2}-4$	Geralmente maciça, mas pode ocorrer em cristais semelhantes a tetraedros. Associada a outros minerais de cobre e à pirita.	**CALCOPIRITA** p. 380-382 $CuFeS_2$ Tetragonal
	Amarela do latão; esverdeada em cristais delgados	5,5	$3-3\frac{1}{2}$	Clivagem $\{10\bar{1}1\}$, raramente observada. Normalmente em grupos de cristais aciculares radiados.	MILLERITA p. 383-384 NiS Hexagonal
Preto-cinza; marcará o papel	Cinza do chumbo	4,6	2	Clivagem perfeita {010}. Funde facilmente na chama da vela. Em agregados de cristais laminados com estriamentos cruzados.	**ESTIBINITA** p. 387-388 Sb_2S_3 Ortorrômbico
		7,5	$2\frac{1}{2}$	Clivagem perfeita {100}. Em cristais cúbicos e massas granulares. Se aquecida na chama da vela, não funde, mas pequenos glóbulos de chumbo metálico concentram-se na superfície. Raramente octaédrica.	**GALENA** p. 378-379 PbS Isométrico
Preto; pode deixar uma marca sobre o papel	Cinza do aço sobre fraturas recentes. Oxida-se, ficando cinza fosco	7,3	$2-2\frac{1}{2}$	Muito séctil. Normalmente maciça ou terrosa. Raramente em cristais cúbicos.	ACANTITA p. 376-377 Ag_2S Isométrico

(continua)

TABELA 22.1 *(continuação)*

BRILHO: METÁLICO OU SUBMETÁLICO II. Dureza $> 2\frac{1}{2}$ e $\leq 5\frac{1}{2}$ (Pode ser riscado por um canivete; não deixará prontamente uma marca sobre o papel)					
Traço	**Cor**	**d**	**D**	**Observações**	**Nome, composição, sistema cristalino**
Normalmente preto; pode ser castanho	Preta	3,7 a 4,7	5–6	Botrioide e estalactítico maciço. Comumente associada com a pirolusita	ROMANECHITA p. 418-419 $(BaH_2O)_2(Mn^{+4}, Mn^{+3})_5O_{10}$ Aparenta ser amorfa
Preta; pode ter cor castanha	Cinza do aço; pode ficar preta quando exposta ao ar	4,7 a 5,0	$3-4\frac{1}{2}$	Maciça ou em cristais tetraédricos. Frequentemente associada com minérios de prata.	TETRAEDRITA p. 393-394 $(Cu, Fe, Ag, Zn)_{12}Sb_4S_{13}$ Isométrica
Preto-cinza		5,7	$2\frac{1}{2}-3$	Um pouco séctil. Normalmente maciça compacta. Associada com outros minerais de cobre. Cinza do aço em fratura recente.	CALCOCITA p. 376-377 Cu_2S Ortorrômbica
Castanho-escuro a preto	Preto do ferro a preto-acastanhado	4,6	$5\frac{1}{2}$	Brilho do piche. Pode estar acompanhada por produtos de oxidação amarelos ou verdes. Normalmente em massas nos peridotitos.	**CROMITA** p. 415-416 $FeCr_2O_4$ Isométrica
	Castanho a preto	7,0 a 7,5	$5-5\frac{1}{2}$	Clivagem perfeita {010}. Com quantidades maiores de Mn, a cor e o traço tornam-se mais pretos. Cristais tabulares.	VOLFRAMITA p. 452-453 $(Fe, Mn)WO_4$ Monoclínico
Castanho-escuro a preto	Cinza-do-aço a preto-do-ferro	4,3	4	Em massas cristalinas ou fibrorradiadas. Cristais prismáticos distintos muitas vezes agrupados em feixes. Associado com a pirolusita.	MANGANITA p. 417-418 $MnO(OH)$ Ortorrômbico
Castanho-claro a escuro	Castanho-escuro a preto do carvão. Raramente amarelo ou vermelho	3,9 a 4,1	$3\frac{1}{2}-4$	Clivagem perfeita {110}(6 direções). Frequentemente granular e de clivagem fácil; pode ocorrer em cristais tetraédricos. O traço é sempre de uma cor mais clara do que o espécime.	**ESFALERITA** p. 380-382 ZnS Isométrico
Castanho-avermelhado a vermelho-acastanhado	Castanho escuro a cinza do aço a preto	4,8 a 5,3	$5\frac{1}{2}-6\frac{1}{2}$	Normalmente, mais duro do que o canivete. Maciço, radiado, reniforme, micáceo.	**HEMATITA** p. 404-405 Fe_2O_3 Hexagonal
	Castanho-avermelhado a vermelho intenso. Vermelho-rubi, se transparente	6,0	$3\frac{1}{2}-4$	Maciça ou em cubos ou octaedros. Pode ocorrer como cristais muito delgados. Associada com malaquita, azurita e cobre nativo.	CUPRITA p. 402 Cu_2O Isométrico
Castanho-amarelo; amarelo-ocre	Castanho-escuro a preto	4,37	$5-5\frac{1}{2}$	Clivagem {010}. Em fibras radiadas e formas mamilares e estalactíticas. Raramente em cristais.	**GOETHITA** p. 419-420 $\alpha FeO(OH)$ Ortorrômbico
Vermelho-escuro (certas variedades marcam o papel)	Vermelho-escuro a escarlate	8,10	$2\frac{1}{2}$	Clivagem {10$\bar{1}$1}. Muitas vezes granular ou terroso. Comumente impuro e vermelho-escuro ou castanho. Quando puro, translúcido ou transparente e vermelho brilhante.	**CINÁBRIO** p. 386-387 HgS Hexagonal

TABELA 22.1 *(continuação)*

BRILHO: METÁLICO OU SUBMETÁLICO II. Dureza: $>2\frac{1}{2}$ e $\leq 5\frac{1}{2}$ (Pode ser riscado por um canivete; não deixará prontamente uma marca sobre o papel)					
Traço	**Cor**	**d**	**D**	**Observações**	**Nome, composição, sistema cristalino**
Vermelho do cobre, brilhante	Vermelho-do-cobre em fratura recente; preto ou verde por oxidação	8,9	$2\frac{1}{2}$–3	Maleável. Geralmente em grãos irregulares. Pode ocorrer em grupos de cristais arborescentes ou em cristais isométricos rudimentares.	COBRE p. 369-370 Cu Isométrico
Branco da prata, brilhante	Branco-da-prata em superfície fresca. Preto em superfície oxidada	10,5	$2\frac{1}{2}$–3	Maleável. Geralmente em grãos irregulares. Pode ocorrer em fios, placas, e grupos de cristais arborescentes.	PRATA p. 368-369 Ag Isométrico
Cinza, brilhante	Branco ou cinza do aço	14 a 19	4-$4\frac{1}{2}$	Maleável. Em grãos irregulares ou pepitas. Extraordinariamente duro para um metal. Raro.	Platina p. 370-371 Pt Isométrico
Amarelo do ouro; brilhante	Amarelo do ouro	15,0 a 19,3	$2\frac{1}{2}$–3	Maleável. Em grãos irregulares, pepitas, e folhas. Muito pesado; densidade relativa varia com o teor de prata.	OURO p. 366-367 Au Isométrico

(continua)

TABELA 22.1 *(continuação)*

BRILHO METÁLICO OU SUBMETÁLICO III. Dureza: $>5\frac{1}{2}$ (Não pode ser riscado por um canivete)					
Traço	**Cor**	**d**	**D**	**Observações**	**Nome, composição, sistema cristalino**
Preto	*Branco da prata ou do estanho*	*6,0 a 6,2*	$5\frac{1}{2}-6$	*Geralmente maciço. Cristais pseudo-ortorrômbicos.*	**ARSENOPIRITA** *p. 392-393* FeAsS Monoclínico
		6,1 a 6,9	$5\frac{1}{2}$	Normalmente maciço. Cristais piritoédricos. Pode estar revestido com flor de níquel, rosa.	Skutterudita – Níquelskutterudita p. 392-393 $CoAs_{2-3}$-(Ni, Co, Fe)As_{2-3} Isométrico
		6,33	$5\frac{1}{2}$	Comumente em cristais piritoédricos com tom róseo. Também maciço.	Cobaltita – Gersdorffita p. 391-392 CoAsS-NiAsS Pseudoisométrico
	Vermelho do cobre a branco da prata com tom róseo	7,5	$5-5\frac{1}{2}$	Frequentemente maciço. Pode estar revestido com flor de níquel, verde.	NICOLITA p. 383-384 NiAs Hexagonal
	Amarelo do latão pálido	5,0	$6-6\frac{1}{2}$	Normalmente em piritoedros ou cubos estriados. Maciço granular. O mais comum dos sulfetos.	**PIRITA** p. 388-390 FeS_2 Isométrico
	Amarelo pálido quase branco	4,9	$6-6\frac{1}{2}$	Muitas vezes em cristais agrupados tipo "crista de galo" e massas fibrosas radiadas.	**MARCASSITA** p. 389-391 FeS_2 Ortorrômbico
	Preto	5,18	6	Fortemente magnético. Cristais octaédricos. Pode exibir partição octaédrica.	**MAGNETITA** p. 413-414 Fe_3O_4 Isométrico
Castanho-escuro a preto	Preto	9,0 a 9,7	$5\frac{1}{2}$	Brilho do piche. Maciço granular, cristais *botrioides*.	Uranita p. 410-411 UO_2 Isométrico
		4,7	$5\frac{1}{2}-6$	Pode ser levemente magnético. Frequentemente associado com a magnetita. Maciço granular; cristais achatados; na forma de areia.	**ILMENITA** p. 406-408 $FeTiO_3$ Hexagonal
		3,7 a 4,7	5–6	Maciço compacto, botrioide e estalactítico. Associado com outros minerais de manganês e determinável pela dureza mais elevada.	ROMANECHITA p. 418-419 $(BaH_2O)_2(Mn^{+4}, Mn^{+3})_5O_{10}$ Monoclínico
Castanho-escuro a preto	Preto	5,3 a 7,3	6	Brilho preto e reluzente em fratura recente. Pode ficar superficialmente com uma cor azulada. Granular ou em cristais prismáticos espessos.	Ferrocolumbita-Ferrotantalita p. 416-417 (Fe, Mn)(Nb, Ta)$_2O_6$ Ortorrômbico

TABELA 22.1 *(continuação)*

BRILHO METÁLICO OU SUBMETÁLICO III. Dureza > $5\frac{1}{2}$ (Não pode ser riscado por um canivete)					
Traço	**Cor**	**d**	**D**	**Observações**	**Nome, composição, sistema cristalino**
Castanho-escuro	Castanho do ferro a preto-acastanhado	7,0 a 7,5	$5-5\frac{1}{2}$	Clivagem perfeita {010}. Com maior quantidade de Mn, o traço e a cor são mais escuros. Cristais tabulares.	VOLFRAMITA p. 452-453 (Fe, Mn)WO_4 Monoclínico
		4 a 6	$5\frac{1}{2}$	Brilho do piche. Normalmente acompanhada por produtos de oxidação verdes. Muitas vezes em massas granulares nos peridotitos.	**CROMITA** p. 415-416 $FeCr_2O_4$ Isométrico
		5,15	6	Fracamente magnético. Granular ou em cristais octaédricos. Comum em Franklin, N.J., associado à zincita e à willemita.	FRANKLINITA p. 414-415 (Fe, Zn, Mn)(Fe, Mn)$2O_4$ Isométrico
Castanho-vermelho, vermelho-acastanhado	Vermelho a castanho-escuro a cinza do aço a preto	4,8 a 5,3	$5\frac{1}{2}-6\frac{1}{2}$	Radiado, reniforme, maciço e micáceo. Raramente em cristais romboédricos. Certas variedades são mais moles.	**HEMATITA** p. 404-405 Fe_2O_3 Hexagonal
Castanho-pálido	Castanho a preto	4,18 a 4,25	$6-6\frac{1}{2}$	Em cristais prismáticos, verticalmente estriados; frequentemente acicular delgado. Muitas vezes geminados. Encontrado em areias pretas.	**RUTILO** p. 406-408 TiO_2 Tetragonal
Castanho-amarelado a amarelo-ocre	Castanho-escuro a preto	4,37	$5-5\frac{1}{2}$	Clivagem {010}. Radiado, colofórmico, estalactítico.	**GOETHITA** p. 419-420 $\alpha FeO(OH)$ Ortorrômbico

(continua)

TABELA 22.1 *(continuação)*

BRILHO NÃO METÁLICO I. Traço definidamente colorido					
Traço	Cor	d	D	Observações	Nome, composição, sistema cristalino
Vermelho-escuro	Vermelho-escuro a escarlate	8,10	$2\frac{1}{2}$	Clivagem $\{10\bar{1}0\}$. Geralmente granular ou terroso. Comumente impuro e de cor vermelho-escura ou castanha. Quando puro, é translúcido ou transparente e vermelho brilhante.	**CINÁBRIO** p. 386-387 HgS Hexagonal
	Castanho-vermelho. Vermelho-rubi quando transparente	6,0	$3\frac{1}{2}-4$	Maciça ou em cubos ou octaedros. Pode ocorrer em cristais bem delgados. Associada com malaquita, azurita e cobre nativo.	CUPRITA p. 402 Cu_2O Isométrico
Castanho-avermelhado	Vermelho a castanho-escuro a cinza do aço a preto	4,8 a 5,3	$5\frac{1}{2}-6\frac{1}{2}$	Radiado, reniforme, maciço e micáceo. Raramente em cristais romboédricos de cor preta do aço. Certas variedades mais moles.	**HEMATITA** p. 404-405 Fe_2O_3 Hexagonal
	Vermelho intenso a preto	5,8	$2\frac{1}{2}$	Clivagem $\{10\bar{1}1\}$. Funde na chama da vela. Cor vermelho-rubi-escura em lascas delgadas. Associado com outros minerais da prata.	Pirargirita p. 393-394 Ag_3SbS_3 Hexagonal
Vermelho brilhante	Vermelho-rubi	5,55	$2-2\frac{1}{2}$	Clivagem $\{10\bar{1}1\}$. Funde na chama da vela. Cor do vermelho-rubi brilhante claro. Associado com a pirargirita.	Proustita p. 393-394 Ag_3AsS_3 Hexagonal
Rosa	Vermelho a rosa	2,95	$1\frac{1}{2}-2\frac{1}{2}$	Clivagem perfeita {010}. Normalmente reniforme, como material friável ou crostas terrosas. Ocorre também como revestimento de minerais de cobalto.	Eritrita (flor de cobalto) p. 459–460 $Co_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$ Monoclínico
Castanho-amarelo a amarelo-ocre	Castanho-escuro a preto	4,4	$5-5\frac{1}{2}$	Clivagem {010}. Em fibras radiadas e formas mamilares e estalactíticas. Raramente em cristais.	**GOETHITA** p. 419-420 $\alpha FeO(OH)$ Ortorrômbico
Castanho	Castanho-escuro	7,0 a 7,5	$5-5\frac{1}{2}$	Clivagem perfeita {010}. Com quantidades maiores de Mn, a cor e o traço tornam-se mais pretos. Cristais tabulares.	VOLFRAMITA p. 452-453 $(Fe, Mn)WO_4$ Monoclínico
	Castanho-claro a escuro	3,83 a 3,88	$3\frac{1}{2}-4$	Em massas suscetíveis de clivagem ou em pequenos cristais romboédricos curvos. Torna-se magnético após aquecimento na chama da vela.	**SIDERITA** p. 435-436 $FeCO_3$ Hexagonal

TABELA 22.1 *(continuação)*

BRILHO: NÃO METÁLICO I. Traço definidamente colorido					
Traço	Cor	d	D	Observações	Nome, composição, sistema cristalino
Castanho-claro	Castanho-claro a escuro	3,9 a 4,1	$3\frac{1}{2}-4$	Clivagem perfeita {110}(6 direções). Frequentemente granular e de clivagem fácil; pode ocorrer em cristais tetraédricos. O traço é sempre de uma cor mais clara do que o espécime.	**ESFALERITA** p. 380-382 ZnS Isométrico
	Castanho a preto	6,8 a 7,1	6–7	Ocorre em cristais geminados. Fibroso, reniforme e em massas irregulares; em grãos rolados.	**CASSITERITA** p. 408-410 SnO_2 Tetragonal
	Castanho-avermelhado a preto	4,18 a 4,25	$6-6\frac{1}{2}$	Cristais estriados verticalmente; frequentemente acicular. Geminação comum.	**RUTILO** p. 406-408 TiO_2 Tetragonal
Amarelo-laranja	Vermelho intenso a amarelo-laranja	5,68	$4-4\frac{1}{2}$	Clivagem {0001}. Encontrado somente em Franklin, Nova Jersey, associado com a franklinita e a willemita.	ZINCITA p. 402-404 ZnO Hexagonal
	Vermelho-brilhante a laranja	5,9 a 6,1	$2\frac{1}{2}-3$	Brilho adamantino. Em cristais longos e delgados, comumente em grupos entrelaçados. Decrepita na chama da vela.	Crocoíta p. 449-450 $PbCrO_4$ Monoclínico
	Vermelho-intenso	3,48	$1\frac{1}{2}-2$	Normalmente terroso. Associado ao ouro-pigmento. Funde na chama da vela.	REALGAR p. 386-387 AsS Monoclínico
Amarelo-pálido	Amarelo-limão	3,49	$1\frac{1}{2}-2$	Clivagem {010}. Brilho resinoso. Associado com realgar. Funda na chama da vela.	OURO-PIGMENTO p. 387-388 As_2S_3 Monoclínico
	Amarelo-pálido	2,05 a 2,09	$1\frac{1}{2}-2\frac{1}{2}$	Queima com chama azul e exala odor de SO_2. Cristais ortorrômbicos. Granular, terroso.	**ENXOFRE** p. 370-371 S Monoclínico
Verde-claro	Verde-esmeralda escuro	3,75 a 3,77	$3-3\frac{1}{2}$	Uma clivagem perfeita {010}. Em massas suscetíveis de clivagem ou em cristais prismáticos pequenos.	Atacamita p. 424-425 $Cu_2Cl(OH)_3$ Ortorrômbico
		3,9±	$3\frac{1}{2}-4$	Uma boa clivagem {010}. Em cristais prismáticos pequenos ou em massas granulares.	Antlerita p.451-452 $Cu_3(SO_4)(OH)_4$ Ortorrômbico
	Verde-brilhante	3,9 a 4,03	$3\frac{1}{2}-4$	Fibras radiadas, mamilares. Associada com a azurita e pode alterar-se a ela. Efervesce em ácido a frio.	**MALAQUITA** p. 442-443 $Cu_2CO_3(OH)_2$ Monoclínico
Azul-claro	Azul-violeta intenso	3,77	$3\frac{1}{2}-4$	Em cristais pequenos, comumente em grupos. Fibrose radiada, muitas vezes como alteração da malaquita. Efervesce em ácido a frio.	**AZURITA** p. 443-444 $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$ Monoclínico
Azul muito claro	Verde-claro a azul-turquesa	2,0 a 2,4	2–4	Maciço, compacto. Associado com minerais de cobre oxidados.	CRISOCOLA p. 560, 563 $\sim Cu_4H_4Si_4O_{10}(OH)_8 \cdot nH_2O$ Amorfo*

(continua)

* N. de R.T.: Ortorrômbico, segundo Back & Maudanno (2008).

TABELA 22.1 *(continuação)*

BRILHO NÃO METÁLICO II. Traço incolor A. Dureza < $2\frac{1}{2}$ (Pode ser riscado pela unha do dedo)					
Clivagem, fratura	**Cor**	**d**	**D**	**Observações**	**Nome, composição, sistema cristalino**
Clivagem perfeita em uma direção A mica, ou minerais micáceos a ela relacionados que possuem essa clivagem perfeita, podem ser desdobrados em estampas extremamente delgadas. Pode ocorrer como agregados de escamas minúsculas e, nesse caso, a estrutura micácea pode não ser prontamente observável.	Castanho pálido, verde, amarelo, branco	2,76 a 2,88	$2-2\frac{1}{2}$	Em massas laminadas e películas. Cristais tabulares com contornos hexagonal e rômbico. As películas da clivagem são elásticas.	**MOSCOVITA** p. 554-555 $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$ Monoclínico
	Castanho-escuro, verde a preto, pode ser amarelo	2,95 a 3	$2\frac{1}{2}-3$	Comumente em massas laminadas. Os cristais têm contorno hexagonal, mas raramente. As estampas da clivagem são elásticas.	**BIOTITA** p. 557-558 $K(Mg, Fe)_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$ Monoclínico
	Castanho-amarelo, verde, branco	2,86	$2\frac{1}{2}-3$	Geralmente em cristais tabulares de seis lados; em massas laminadas irregulares. Pode exibir reflexão sobre a face de clivagem semelhante ao cobre.	FLOGOPITA p. 557-558 $KMg_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$ Monoclínico
	Verde de várias tonalidades	2,6 a 2,9	$2-2\frac{1}{2}$	Muitas vezes em massas laminadas. Pode ocorrer em massas compactas de películas diminutas. Lamínulas flexíveis, mas não elásticas.	**CLORITA** p. 560, 562-563 $(Mg,Fe)_3(AlSi)_4O_{10}(OH)_2 \cdot (Mg,Fe)_3(OH)_6$ Monoclínico
	Branco, verde-maçã, cinza. Quando impuro, como na pedra-sabão, cinza-escuro, verde-escuro a quase preto	2,7 a 2,8	1	Tato untuoso. Normalmente e de modo distinto, laminado ou micáceo. Não pode ser identificado de forma positiva por meio de ensaios físicos.	**TALCO** p. 552, 554 $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ Monoclínico
		2,8 a 2,9	1–2		Pirofilita p. 525 $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$ Monoclínico
	Branco, cinza, verde	2,39	$2\frac{1}{2}$	Brilho nacarado sobre a superfície de clivagem, vítreo nas outras direções. Séctil. Muitas vezes maciço laminado, pode ocorrer em cristais tabulares largos. Estampas delgadas flexíveis, mas não elásticas.	BRUCITA p. 417-418 $Mg(OH)_2$ Hexagonal
{001} perfeita, observada raramente. Fratura terrosa.	Branco; pode ser mais escuro	2,6 a 2,63	$2-2\frac{1}{2}$	Compacta, terroso. Quando molhado, exala odor de argila. Adere à língua seca.	**CAULINITA** p. 551-552 $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ Triclínico
Cúbico {100}	Incolor ou branco a laranja	1,99	2	Solúvel em água, sabor amargo. Assemelha-se à halita, mas é mais mole. Em massas granulares suscetíveis de clivagem, ou em cristais cúbicos.	Silvita p. 422 KCl Isométrico

TABELA 22.1 *(continuação)*

BRILHO NÃO METÁLICO II. Traço incolor A. Dureza: < $2\frac{1}{2}$ (Pode ser riscado pela unha do dedo)					
Clivagem, Fratura	**Cor**	**d**	**D**	**Observações**	**Nome, composição, sistema cristalino**
{010} perfeita. {100}, {011} boa	Incolor, branco, cinza. Pode ser colorido por impurezas.	2,32	2	Ocorre em cristais, largas estampas de clivagem. Pode ser compacto, maciço, sem clivagem, ou fibroso com brilho sedoso.	**GIPSITA** p. 451-451 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ Monoclínico
Romboédrico $\{10\bar{1}1\}$ má		2,29	1-2	Ocorre em crostas salinas. Facilmente solúvel em água; sabor refrescante e salgado. Fusível na chama da vela.	NITRATINA* p. 443-444 $NaNO_3$ Hexagonal
Prismático {110}, raramente observado. Fratura concoidal	Incolor ou branco	2,09 a 2,14	2	Normalmente em crostas, tufos sedosos e cristais aciculares, delicados. Facilmente solúvel em água; sabor refrescante e salgado. Funde na chama da vela.	Nitro** p. 443-444 KNO_3 Ortorrômbico
Fratura irregular	Cinza-nacarado ou incolor. Torna-se castanho-pálido quando exposto à luz	5,5 ±	2−3	Perfeitamente séctil. Translúcida em estampas delgadas. Em massas irregulares, raramente em cristais. Distingue-se de ouros halogenetos de prata somente por meio de ensaios químicos.	Cloroargirita*** p. 421, 423 AgCl Isométrico
	Amarelo-pálido	2,05 a 2,09	$1\frac{1}{2}-2\frac{1}{2}$	Queima com chama azul e exala odor de SO_2. Cristais ortorrômbicos. Granular, terroso.	**ENXOFRE** p. 370-371 S Ortorrômbico
	Amarelo, castanho, cinza, branco	2,0 a 2,55	1−3	Em grânulos arredondados, comumente terroso e semelhante à argila. Muitas vezes mais duro do que $2\frac{1}{2}$.	**BAUXITA** p. 419-420 Uma mistura de hidróxidos de Al
Clivagem raramente observada	Branco	1,95	1	Muitas vezes em massas arredondadas de fibras delgadas e cristais aciculares.	ULEXITA p. 446-447 $NaCaB_5O_6(OH) \cdot 5H_2O$ Triclínico

(continua)

* N. de R.T.: Também denominada "salitre-do-chile", "nitralina".

** N. de R.T.: Também denominado "salitre", "salitre-da-índia", "sal pétreo".

*** N. de R.T.: Sinônimo de "cerargirita", "blenda-de-prata".

TABELA 22.1 *(continuação)*

BRILHO: NÃO METÁLICO
II. Traço incolor
B. Dureza >$2\frac{1}{2}$–≤3
(Não pode ser riscado pela unha do dedo, mas pode ser riscado por uma moeda de cobre)
1. Clivagem distinta

Clivagem, fratura	Cor	d	D	Observações	Nome, composição, sistema cristalino
Clivagem perfeita em uma direção. Ver também os minerais do grupo das micas, p. 644, que podem ser mais duros do que a unha do dedo. {001}	Lilás, branco-acizentado, rosa	2,8 a 3,0	$2\frac{1}{2}$–4	Cristais prismáticos de seis lados. *Normalmente em pequenas folhas* e estampas irregulares. Um mineral de pegmatito.	LEPIDOLITA p. 558-559 $K(Li,Al_{2-3})(AlSi_3O_{10})(OH,F)_2$ Monoclínico
{001}	Róseo, cinza, branco	3,0 a 3,1	$3\frac{1}{2}$–5	Geralmente em massas laminadas irregulares; estampas quebradiças. Associado com o esmeril.	MARGARITA p. 558-559 $CaAl_2(Al_2O_{10})(OH)_2$ Monoclínico
{010}	Incolor ou branco	4,3	$3\frac{1}{2}$	Muitas vezes maciço, com hábito radiado. Efervesce em ácido frio.	**WITHERITA** p. 439-440 $BaCO_3$ Ortorrômbico
Clivagem em duas direções {001}{100}	Incolor ou branco a cinza	1,95	3	Ocorre em agregados cristalinos suscetíveis de clivagem.	KERNITA* p. 443-444 $Na_2B_4O_6(OH)_2·3H_2O$ Isométrico
Clivagem em três direções formando ângulos retos. Cúbica {100}	Incolor, branca, *vermelha, azul*	2,1 a 2,3	$2\frac{1}{2}$	Sal comum. Solúvel na água, sabor salgado, *funde na chama da vela*. Em massas granulares ou em cristais cúbicos.	**HALITA** p. 420-421 NaCl Isométrico
Cúbica {100}	Incolor ou branco a laranja	1,99	2	Assemelha-se à halita, mas distingue-se dela pelo sabor mais amargo e dureza menor.	Silvita p. 422 KCl Isométrico
{001} {010} {100}	Incolor, branco, azul, cinza, vermelho	2,89 a 2,98	3–$3\frac{1}{2}$	Normalmente em agregados maciços finos, não mostrando clivagem, aparenta ser "açucarado"; quando, então, somente é identificável por ensaios químicos.	**ANIDRITA** p. 449-450 $CaSO_4$ Ortorrômbico
Clivagem em três direções, sem formar ângulos retos. Romboédrica {10$\bar{1}$1}	Incolor, branco e colorações variadas	2,71	3	Efervesce em ácido clorídrico frio. Os cristais mostram muitas formas. Ocorre como calcário e mármores.** Variedades límpidas mostram dupla refração forte.	**CALCITA** p. 433-434 $CaCO_3$ Hexagonal
	Incolor, branco, róseo	2,85	$3\frac{1}{2}$–4	Normalmente mais dura do que 3. Frequentemente em cristais romboédricos curvos, com brilho nacarado; como calcário dolomítico e mármore. O mineral reduzido a pó efervesce em ácido clorídrico frio.	**DOLOMITA** p. 440-441 $CaMg(CO_3)_2$ Hexagonal

* N. de R.T.: Também grafado como "quernita" e denominado comercialmente de "rasorita".
** N. de R.T.: Comum em cavernas, como estalactites e estalagmites.

TABELA 22.1 *(continuação)*

BRILHO NÃO METÁLICO II. Traço incolor B. Dureza: >2½ – ≤3 (Não pode ser riscado pela unha do dedo, mas pode ser riscado por uma moeda de cobre) 1. Clivagem distinta					
Clivagem, fratura	**Cor**	**d**	**D**	**Observações**	**Nome, composição, sistema cristalino**
Clivagem em três direções. Basal {001} formando ângulos retos com a prismática {210}	Incolor, branco, azul, vermelho-amarelo	4,5	3–3½	Frequentemente em agregados de cristais tabulares. Brilho nacarado sobre a clivagem basal. Caracterizado pela densidade relativa alta que, por isso, distingue-o da celestita.	**BARITA** p. 447-448 $BaSO_4$ Ortorrômbico
	Incolor, branco, azul, vermelho	3,95 a 3,97	3–3½	Similar à barita, mas de densidade relativa menor.	**CELESTINA** p. 448-449 $SrSO_4$ Ortorrômbico
	Incolor ou branco; castanho-cinza, quando impuro	6,2 a 6,4	3	Brilho adamantino. Muitas vezes maciço, mas pode ocorrer em pequenos cristais tabulares. Alteração da galena. Quando maciço, podem ser precisos ensaios para SO_4 para distingui-lo da cerussita ($PbCO_3$).	**ANGLESITA** p. 448-449 $PbSO_4$ Ortorrômbico

2. Clivagem indistinta a. Uma pequena lasca angulosa funde na chama da vela				
Cor	**d**	**D**	**Observações**	**Nome, composição, sistema cristalino**
Incolor ou branco	1,7 ±	2–2½	Solúvel em água. Raramente observada uma boa clivagem. Em crostas e cristais prismáticos. Intumesce na chama da vela e depois se funde. Sabor alcalino, adocicado.	**BÓRAX** p. 444, 446 $Na_2B_4O_5(OH)_4 \cdot 8H_2O$ Monoclínico
	2,95 a 3,0	2½	Maciço, com aparência translúcida peculiar. O pó fino torna-se quase invisível quando colocado na água. A única ocorrência importante é Ivigtut, na Groenlândia. Partição pseudocúbica.	CRIOLITA p. 421, 423 Na_3AlF_6 Monoclínico
	6,55	3–3½	Brilho adamantino. Em massas granulares e cristais tabulares, comumente associados com a galena. Efervesce em ácido nítrico frio.	**CERUSSITA** p. 440-441 $PbCO_3$ Ortorrômbico

(continua)

TABELA 22.1 *(continuação)*

BRILHO NÃO METÁLICO
II. Traço incolor
B. Dureza: $>2\frac{1}{2}-\leq 3$
(Não pode ser riscado pela unha do dedo, mas pode ser riscado por uma moeda de cobre)
1. Clivagem indistinta
b. Infusível na chama da vela

Cor	d	D	Observações	Nome, composição, sistema cristalino
Incolor ou branco	4,3	$3\frac{1}{2}$	Comumente em massas radiadas; granular; raramente em cristais pseudo-hexagonais. Efervesce no ácido clorídrico frio.	**WITHERITA** p. 439-440 $BaCO_3$ Ortorrômbico
	2,6 a 2,63	$2-2\frac{1}{2}$	Muitas vezes, compacto e terroso. Quando molhado, exala odor de argila.	**CAULINITA** p. 551-552 $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ Triclínico
Incolor, branco, azul, cinza, vermelho	2,89 a 2,98	$3-3\frac{1}{2}$	Normalmente em agregados maciços finos, não mostrando clivagem, mas aparenta ser "açucarado", e somente pode ser identificado por ensaios químicos.	**ANIDRITA** p. 449-450 $CaSO_4$ Ortorrômbico
Amarelo, castanho, cinza, branco	2,0 a 2,55	1–3	Normalmente pisolítico; em grãos arredondados, e massas terrosas. Muitas vezes impuro.	**BAUXITA** p. 419-420 Uma mistura de hidróxidos de Al
Vermelho-rubi, castanho, amarelo	6,7 a 7,1	3	Brilho resinoso. Em cristais prismáticos delgados e cavernosos; também em forma de barril.	Vanadinita* p. 458-459 $Pb_5(VO_4)_3Cl$ Hexagonal
Amarelo, verde, branco, castanho	2,33	$3\frac{1}{2}-4$	Caracteristicamente em agregados globosos, hemisféricos e radiados. Raramente observa-se a clivagem.	Wavellita** p. 459-460 $Al_3(PO_4)_2(OH)_3{\cdot}5H_2O$ Ortorrômbico
Verde-oliva a escuro, verde-amarelo, branco	2,3 a 2,66	2–5	Maciço. Fibroso na variedade crisotilo, um tipo de asbesto, crisotilo. Frequentemente com manchas verdes na variedade maciça.	**SERPENTINA** p. 548-550 $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ Monoclínico

* N. de R.T.: Também denominada de "johnstonita".

** N. de R.T.: Também grafada como "vavelita" e denominada de "zefarovichita".

TABELA 22.1 *(continuação)*

BRILHO: NÃO METÁLICO
II. Traço incolor
C. Dureza: >3 — ≤$5\frac{1}{2}$
(Não pode ser riscado por uma moeda de cobre, mas pode ser riscado pelo canivete)
1. Clivagem distinta

	Clivagem	Cor	d	D	Observações	Nome, composição, sistema cristalino
Uma direção de clivagem	{100}	Azul, comumente mais escuro no centro; branco	3,56 a 3,66	5–7	Em agregados laminados com clivagem paralela ao comprimento. Pode ser riscado pelo canivete na direção paralela ao comprimento do cristal, mas não na direção a 90° desse comprimento.	**CIANITA*** p. 521 Al_2SiO_5 Triclínico
	{010}	Branco, amarelo, castanho, vermelho	2,1 a 2,2	$3\frac{1}{2}$–4	Caracteristicamente em agregados de cristais com a forma de feixe. Pode ser em cristais tabulares achatados. Brilho nacarado sobre a face da clivagem.	**ESTILBITA** p. 581-582 $(Na,K,Ca_{0.5})_9(Al_9Si_{27}O_{72})\cdot 28H_2O$ Monoclínico
	{001}	Incolor, branco, verde-pálido, amarelo, róseo	2,3 a 2,4	$4\frac{1}{2}$–5	Em cristais prismáticos estriados verticalmente. Cristais normalmente semelhantes a cubos truncados pelo octaedro. Brilho nacarado sobre a base, vítreo em qualquer outra direção.	APOFILITA p. 560, 562-563 $KCa_4(Si_4O_{10})_2F\cdot 8H_2O$ Tetragonal
	{010}	Branco, amarelo, vermelho	2,18 a 2,20	$3\frac{1}{2}$–4	Brilho nacarado sobre a face de clivagem, vítreo em qualquer outra direção. Cristais comumente tabulares paralelamente ao plano de clivagem. Encontrado em cavidades de rochas ígneas.	HEULANDITA p. 581-582 $(Ca_{0.5}Na,K)_9(Al_9Si_{27}O_{72})\cdot\sim 24H_2O$ Monoclínico
	{010}	Incolor, branco	2,42	4–$4\frac{1}{2}$	Em cristais e em agregados suscetíveis de clivagem. Decrepita violentamente na chama da vela.	COLEMANITA p. 446-447 $CaB_3O_4(OH)_3\cdot H_2O$ Monoclínico
	{010}	Incolor, branco	4,3	$3\frac{1}{2}$	Muitas vezes em agregados de cristais dispostos radialmente; granular. Raramente em cristais pseudo-hexagonais.	WITHERITA p. 439-440 $BaCO_3$ Ortorrômbico
	{010} {110} Má	Incolor, branco	2,95	$3\frac{1}{2}$–4	Efervesce em ácido frio. Frequentemente em grupos de cristais aciculares, radiados. Em geminados pseudo-hexagonais.	**ARAGONITA** p. 437-438 $CaCO_3$ Ortorrômbico
Duas direções de clivagem	{001} {100}	Cinza-azulado, salmão a castanho do cravo-da-índia	3,42 a 3,56	$4\frac{1}{2}$–5	Comumente em massas suscetíveis de clivagem. Encontrado em pegmatitos com outros minerais de lítio.	Trifilita-litiofilita p. 454-455 $Li(Fe, Mn)PO_4$ Ortorrômbico
	{001} {100}	Incolor, branco, cinzento	2,8 a 2,9	5–$5\frac{1}{2}$	Normalmente em massas suscetíveis de clivagem a fibrosas. Também compacto. Associado com calcita, diopsídio.	WOLLASTONITA p. 540-541 $CaSiO_3$ Triclínico
	{001} {100}	Incolor, branco, cinzento	2,7 a 2,8	5	Em agregados radiados de cristais nitidamente aciculares. Associados com zeólitas em cavidades de rochas ígneas.	Pectolita** p. 542-543 $NaCa_2(SiO_3)_3O(OH)$ Triclínico

(continua)

* N. de R.T.: Também chamada de "distênio".
** N. de R.T.: Também denominada de "estelita".

TABELA 22.1 *(continuação)*

BRILHO: NÃO METÁLICO II. Traço incolor C. Dureza: $>3 - \leq 5\frac{1}{2}$ (Não pode ser riscado por uma moeda de cobre, mas pode ser riscado pelo canivete) 1. Clivagem distinta					
Clivagem	**Cor**	**d**	**D**	**Observações**	**Nome, composição, sistema cristalino**
Duas direções de clivagem: {110}	Incolor, branco	2,25	$5-5\frac{1}{2}$	Em cristais prismáticos delgados, sendo as faces do prisma verticalmente estriadas. Muitas vezes em grupos radiados. Encontrado forrando cavidades de rochas ígneas.	**NATROLITA** p. 579-580 $Na_2Al_2Si_3O_{10}\cdot 2H_2O$ Ortorrômbico
Duas direções de clivagem: {110}	Incolor, branco	3,7	$3\frac{1}{2}-4$	Em cristais prismáticos e geminados pseudo-hexagonais. Também fibroso e maciço. Efervesce em ácido frio.	**ESTRONCIANITA** p. 440-441 $SrCO_3$ Ortorrômbico
Duas direções de clivagem: {110}	Branco, verde-pálido, azul, cinza	3,4 a 3,5	$4\frac{1}{2}-5$	Frequentemente em grupos de cristais radiados. Também estalactítico, mamilar. Clivagem prismática raramente observada.	HEMIMORFITA* p. 560, 562-563 $Zn_4(Si_2O_7)(OH)_2\cdot H_2O$ Ortorrômbico
Duas direções de clivagem: {110}	Castanho, cinza, verde, amarelo	3,4 a 3,55	$5-5\frac{1}{2}$	Brilho adamantino a resinoso. Em cristais com forma de cunha fina com arestas agudas. Clivagem prismática raramente vista.	TITANITA p. 496 $CaTiO(SiO_4)$ Monoclínico
Duas direções de clivagem: Prismática com ângulos de 56° e 124°	Branco, verde, preto	3,0 a 3,3	5–6	Cristais normalmente delgados, fibrosos; podem ser asbestiformes. Tremolita (branca, cinza, violeta), actinolita (verde), comuns em rochas metamórficas. Hornblenda e arfvedsonita (verde-escuro a preto), comuns em rochas ígneas e metamórficas.	**GRUPO DOS ANFIBÓLIOS** p. 543-544 Essencialmente silicatos hidratados de Ca-Mg-Fe Monoclínico
Duas direções de clivagem: Prismática com ângulos de 56° e 124°	Cinza, castanho do cravo-da-índia, verde	2,85 a 3,2	$5\frac{1}{2}-6$	Um anfibólio. Cristais distintos raros. Comumente em agregados e massas fibrosas.	Antofilita p. 514 ou grunerita p. 543-544 $(Mg,Fe)_7Si_8O_{22}(OH)_2$ Ortorrômbico ou monoclínico
Duas direções de clivagem: Prismática com ângulo de 90° aproximadamente	Branco, verde, preto, castanho	3,1 a 3,5	5–6	Em prismas grossos com seção transversal retangular. Muitas vezes em massas cristalinas granulares. O diopsídio (incolor, branco, verde), egirina** (castanho, verde), augita (verde-escuro a preto).	**GRUPO DOS PIROXÊNIOS** p. 534-535 Essencialmente silicatos de Ca-Mg-Fe Monoclínico ou ortorrômbico
Prismática com ângulo de 90° aproximadamente	Vermelho-rosa, róseo, castanho	3,58 a 3,70	$5\frac{1}{2}-6$	Diagnóstico pela cor. Geralmente maciço, suscetível de clivagem, compacto. Em grãos incluídos numa matriz; em cristais grandes mal formados, com arestas arredondadas.	RODONITA p. 541-542 $MnSiO_3$ Triclínico

* N. de R.T.: Como muito bem adverte o mineralogista Pércio de Moraes Branco, deve-se evitar os sinônimos "calamina", nome comercial, e "smithsonita". Em: BRANCO, P. de M. *Dicionário de mineralogia e gemologia*. São Paulo: Oficina de Textos, 2008.

** N. de R.T.: Mesmo que "acmita", "egirita", "egirina".

TABELA 22.1 *(continuação)*

BRILHO NÃO METÁLICO II. Traço incolor C. Dureza: >3 – <5½ (Não pode ser riscado por uma moeda de cobre, mas pode ser riscado pelo canivete) 1. Clivagem distinta					
Clivagem	**Cor**	**d**	**D**	**Observações**	**Nome, composição, sistema cristalino**
Três direções de clivagem Três direções com ângulos diferentes de 90° Romboédrica {10$\bar{1}$1}	Incolor, branco e colorações variadas	2,72	3	Efervesce em ácido clorídrico frio. Os cristais mostram muitas formas. Ocorre como calcário e mármores. Variedades claras mostram dupla refração forte.	**CALCITA** p. 433-434 $CaCO_3$ Hexagonal
	Incolor, branco, róseo	2,85	3½–4	Frequentemente em cristais romboédricos curvos, com brilho nacarado. Em massas de granulação grossa; como calcário e mármore dolomíticos. O mineral reduzido a pó efervesce em ácido frio.	**DOLOMITA** p. 440-441 $CaMg(CO_3)_2$ Hexagonal
	Branco, cinzento amarelo, castanho	3,0 a 3,2	3½–5	Comumente em massas compactas densas; também em massas finas a grossas suscetíveis de clivagem. Efervesce em ácido clorídrico quente.	MAGNESITA p. 435-436 $MgCO_3$ Hexagonal
	Castanho claro a escuro	3,83 a 3,88	3½–4	Em massas suscetíveis de clivagem ou em pequenos cristais romboédricos curvos. Torna-se magnético depois de aquecido.	**SIDERITA*** p. 436-437 $FeCO_3$ Hexagonal
	Róseo, vermelho-rosa, castanho	3,45 a 3,6	3½–4½	Em massas suscetíveis de clivagem ou em pequenos cristais romboédricos. Caracterizado por sua cor.	RODOCROSITA** p. 436-437 $MnCO_3$ Hexagonal
	Castanho, verde, azul, róseo, branco	4,35 a 4,40	5	Em agregados botrioides arredondados e em massas alveoladas. Efervesce em ácido clorídrico frio. Clivagem raramente observada.	SMITHSONITA p. 437-438 $ZnCO_3$ Hexagonal
{10$\bar{1}$1}	Branco, amarelo, vermelho-carne	2,05 a 2,15	4–5	Em pequenos cristais romboédricos com ângulos quase retos. Encontrada formando cavidades em rochas ígneas.	CABAZITA p. 579-580 $Ca_2Al_2Si_4O_{12}{\cdot}6H_2O$ Hexagonal
Três direções de clivagem {001} {010} {100}	Incolor, branco, azul, cinzento, vermelho	2,89 a 2,98	3–3½	Comumente em agregados maciços finos, não mostrando clivagem, mas pode parecer "açucarado" e ser distinguido somente por ensaios químicos.	**ANIDRITA** p. 449-450 $CaSO_4$ Ortorrômbico
{001} formando ângulos retos com {110}	Incolor, branco, azul, amarelo, vermelho	4,5	3–3½	Frequentemente em agregados de cristais tabulares. Brilho nacarado sobre a clivagem basal. Caracterizado pela densidade relativa alta para um mineral não metálico e, assim, distingue-se da celestina.	**BARITA***** p. 447-448 $BaSO_4$ Ortorrômbico
	Incolor, branco, azul, vermelho	3,95 a 3,97	3–3½	Similar à barita, mas de densidade relativa menor. Brilho adamantino.	**CELESTINA****** p. 448-449 $SrSO_4$ Ortorrômbico

(continua)

* N. de R.T.: Também denominada de "calibita".
** N. de R.T.: Outras designações "dialogita", "espato de manganês", "rosa-inca", "rosinca".
*** N. de R.T.: Sinônimo de "baritina", "baritita", "espato pesado".
**** N. de R.T.: Outras designações: "celestita", "espato de estrôncio", "eschwegita", "schützita".

TABELA 22.1 *(continuação)*

BRILHO NÃO METÁLICO
II. Traço incolor
C. Dureza > 3 – ≤ $5\frac{1}{2}$
(Não pode ser riscado por uma moeda de cobre, mas pode ser riscado pelo canivete)
1. Clivagem distinta

	Clivagem	Cor	d	D	Observações	Nome, composição, sistema cristalino
Quatro direções de clivagem	{111} Octaédrica	Incolor, azul, violeta, verde, amarelo, róseo	3,18	4	Em cristais cúbicos muitas vezes geminados por penetração. Caracterizado pela clivagem.	**FLUORITA** p. 396 CaF_2 Isométrico
	{100} {110}	Branco, róseo, cinzento, verde, castanho	2,65 a 2,74	5–6	Em cristais prismáticos, granular ou maciço. Comumente alterado. Clivagem prismática pouco definida.	ESCAPOLITA p. 547 Essencialmente aluminossilicato de cálcio e sódio Tetragonal
Seis direções de clivagem Dodecaédrica {011}		Amarelo, castanho, incolor	3,9 a 4,1	$3\frac{1}{2}$–4	Brilho resinoso. Cristais tetraédricos pequenos, raros. Usualmente em massas suscetíveis de clivagem. Quando maciço, difícil de ser determinado.	**ESFALERITA** p. 356 ZnS Isométrico
		Azul, branco, cinzento, verde	2,15 a 2,3	$5\frac{1}{2}$–6	Maciço ou em grânulos incluídos; raramente em cristais. Um feldspatoide associado com a nefelina, nunca com quartzo.	SODALITA p. 546 $Na_6(AlSiO_4)_6Cl_2$ Isométrico

TABELA 22.1 *(continuação)*

BRILHO NÃO METÁLICO II. Traço incolor C. Dureza: > 3 – < 5 (Não pode ser riscado por uma moeda de cobre, mas pode ser riscado pelo canivete) 2. Clivagem indistinta				
Cor	**d**	**D**	**Observações**	**Nome, composição, sistema cristalino**
Incolor, branco	2,25	$5-5\frac{1}{2}$	Em cristais prismáticos delgados, faces de prisma estriadas verticalmente. Frequentemente em grupos radiados. Uma zeólita encontrada forrando cavidades em rochas ígneas. Clivagem prismática mal definida.	NATROLITA* p. 579-580 $Na_2Al_2Si_3O_{10}\cdot 2H_2O$ Ortorrômbico
	2,95	$3\frac{1}{2}-4$	Efervesce em ácido frio. Pulveriza na chama da vela. Muitas vezes em grupos de cristais radiados; em geminados pseudo-hexagonais. Clivagem indistinta.	ARAGONITA p. 437-438 $CaCO_3$ Ortorrômbico
	2,27	$5-5\frac{1}{2}$	Usualmente em trapezoedros com brilho vítreo. Uma zeólita encontrada forrando cavidades em rochas ígneas.	ANALCIMA p. 568-569 $NaAlSi_2O_6\cdot H_2O$ Isométrico
	3,7	$3\frac{1}{2}-4$	Ocorre em cristais prismáticos e geminados pseudo-hexagonais. Também fibroso e maciço. Efervesce em ácido clorídrico frio.	ESTRONCIANITA p. 440-441 $SrCO_3$ Ortorrômbico
	3,0 a 3,2	$3\frac{1}{2}-5$	Comumente em massas compactas e densas, não exibindo clivagens. Efervesce em ácido clorídrico quente.	MAGNESITA p. 435-436 $MgCO_3$ Hexagonal
	4,3	$3\frac{1}{2}$	Frequentemente em massas radiadas; granular; raramente em cristais pseudo-hexagonais. Efervesce em ácido clorídrico frio.	WITHERITA p. 439-440 $BaCO_3$ Ortorrômbico
	2,7 a 2,8	5	Comumente fibroso em agregados radiados formados de cristais aciculares nítidos. Associado com zeólitas em cavidades de rochas ígneas.	Pectolita p. 542-543 $NaCa_2(SiO_3)_3O(OH)$ Triclínico
Incolor, verde-pálido, amarelo	2,8 a 3,0	$5-5\frac{1}{2}$	Usualmente em cristais com muitas faces brilhantes. Ocorre com zeólitas forrando cavidades de rochas ígneas.	DATOLITA p. 525-526 $CaB(SiO_4)(OH)$ Monoclínico
Branco, verde-pálido, azul, cinzento	3,4 a 3,5	$4\frac{1}{2}-5$	Muitas vezes em grupos radiados de cristais. Também estalactítico; mamilar. Clivagem prismática vista raramente.	HEMIMORFITA p. 527-528 $Zn_4(Si_2O_7)(OH)_2\cdot H_2O$ Ortorrômbico
Branco, róseo, cinzento, verde, castanho	2,65 a 2,74	5–6	Em cristais prismáticos, granular ou maciço. Comumente alterada. Clivagem prismática pouco definida.	ESCAPOLITA p. 577-578 Essencialmente aluminossilicato de sódio e cálcio Tetragonal
Branco, acinzentado, vermelho	2,6 a 2,8	4	Pode ocorrer em cristais romboédricos. Usualmente maciço granular. Determinado somente por ensaios químicos. Clivagem {0001} pouco definida.	ALUNITA p. 452-453 $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$ Hexagonal

(continua)

* N. de R.T.: Também grafada nas formas não preferíveis "natrólita" e "natrolite".

TABELA 22.1 *(continuação)*

BRILHO NÃO METÁLICO
II. Traço incolor
C. Dureza: >3 – <5½
(Não pode ser riscado por uma moeda de cobre, mas pode ser riscado pelo canivete)
2. Clivagem indistinta

Cor	d	D	Observações	Nome; composição; sistema cristalino
Incolor, branco, amarelo, vermelho, castanho	1,9 a 2,2	5–6	Fratura concoidal. A opala preciosa mostra jogo de cores interno. Densidade relativa e dureza menores do que as do quartzo de granulação fina.	**OPALA** p. 568-569 $SiO_2 \cdot nH_2O$ Essencialmente amorfo
Castanho, verde, azul, róseo, branco	4,35 a 4,40	5	Usualmente em agregados botrioides e em massas alveoladas. Efervesce no ácido clorídrico frio. Clivagem vista raramente.	**SMITHSONITA** p. 437-438 $ZnCO_3$ Hexagonal
Castanho, cinzento, verde, amarelo	3,4 a 3,55	$5-5\frac{1}{2}$	Brilho adamantino a resinoso. Em cristais conformados em cunhas finas e arestas agudas. Clivagem prismática vista raramente.	TITANITA p. 525-526 $CaTiO(SiO_4)$ Monoclínico
Incolor, branco, amarelo, vermelho, castanho	2,72	3	Pode ser fibroso ou granular fino, e em faixas na variedade ônix mexicano. Efervesce no ácido clorídrico frio.	**CALCITA** p. 433-434 $CaCO_3$ Hexagonal
Castanho-amarelado a castanho-avermelhado	5,0 a 5,3	$5-5\frac{1}{2}$	Em cristais pequenos ou como grânulos arredondados. Encontrado em pegmatitos.	Monazita p. 454-455 $(Ce,La,Y,Th)PO_4$ Monoclínico
Castanho-claro a escuro	3,38 a 3,88	$3\frac{1}{2}-4$	Usualmente suscetível de clivagem, mas pode ocorrer em concreções compactas em argila ou folhelho, variedade de minério de ferro argilosa. Torna-se magnético pelo aquecimento.	**SIDERITA** p. 435-436 $FeCO_3$ Hexagonal
Branco, amarelo, verde, castanho	5,9 a 6,1	$4\frac{1}{2}-5$	Brilho vítreo a adamantino. Maciço e em cristais semelhantes a octaedros. Frequentemente associado ao quartzo. Fluorescente.	SCHEELITA p. 453-454 $CaWO_4$ Tetragonal
Amarelo, alaranjado, vermelho, cinzento, verde	6,8±	3	Brilho adamantino. Usualmente em cristais quadrados tabulares. Também maciço granular. Caracterizado pela cor e densidade relativa alta.	WULFENITA p. 453-454 $PbMoO_4$ Tetragonal
Branco, amarelo, castanho, cinzento, azul	2,6 a 2,9	3–5	Ocorre maciço como rocha fostática. Difícil de identificar sem testes químicos.	**APATITA** p. 456 $Ca_5(PO_4)_3(F,Cl,OH)$ Aparentemente amorfo
Amarelo, castanho, cinzento, branco	2,0 a 2,55	1–3	Usualmente pisolítico; em grânulos arredondados e massas terrosas. Muitas vezes impuro.	**BAUXITA** p. 419-420 Uma mistura de hidróxidos de alumínio
Verde, azul, violeta, castanho, incolor	3,15 a 3,20	5	Usualmente em prismas hexagonais com pirâmide. Também maciço. Clivagem basal má.	**APATITA** p. 456 $Ca_5(PO_4)_3(F,Cl,OH)$ Hexagonal
Verde, castanho, amarelo, cinzento	6,5 a 7,1	$3\frac{1}{2}-4$	Em cristais hexagonais pequenos, muitas vezes curvados e com a forma de barril. Os cristais podem ser cavernosos. Muitas vezes, botrioides e globosos.	Piromorfita p. 458-459 $Pb_5(PO_4)_3Cl$ Hexagonal

TABELA 22.1 *(continuação)*

BRILHO NÃO METÁLICO II. Traço incolor C. Dureza: >3 – ≤$5\frac{1}{2}$ (Não pode ser riscado por uma moeda de cobre, mas pode ser riscado pelo canivete) 2. Clivagem indistinta				
Cor	**d**	**D**	**Observações**	**Nome, composição, sistema cristalino**
Amarelo, verde, branco, castanho	2,33	$3\frac{1}{2}-4$	Caracteristicamente em agregados globosos, hemisféricos e radiados. Clivagem visa raramente.	Wavellita p. 459-460 $Al_3(PO_4)_2(OH)_3 \cdot 5H_2O$ Ortorrômbico
Vede-oliva a verde-escuro, verde-amarelo, branco	2,3 a 2,6	2–5	Maciço. Fibroso na variedade asbestiforme, crisotilo. Frequentemente com manchas verdes na variedade maciça.	**SERPENTINA** p. 548-550 $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ Monoclínico
Verde-amarelo, branco, azul, cinzento, castanho	3,9 a 4,2	$5\frac{1}{2}$	Maciço e em grânulos disseminados. Raramente em prismas hexagonais. Associado com a zincita vermelha e a franklinita preta em Franklin, Nova Jersey. Fluorescente.	WILLEMITA p. 513 Zn_2SiO_4 Hexagonal
Branco, cinzento, azul, verde	2,15 a 2,3	$5\frac{1}{2}-6$	Maciço ou em grãos incluídos numa matriz; raramente em cristais. Um feldspatoide associado à nefelina, nunca com o quartzo. Clivagem dodecaédrica má.	SODALITA p. 576-577 $Na_6(AlSiO_4)_6Cl_2$ Isométrico
Azul-violeta intenso, azul-esverdeado	2,4 a 2,45	$5-5\frac{1}{2}$	Muitas vezes maciço. Associado com feldspatoides e pirita. Clivagem dodecaédrica má.	Lazurita p. 576-577 $(Na,Ca)_8(AlSiO_4)_6(SO_4,S,Cl,OH)_2$ Isométrico

(continua)

TABELA 22.1 *(continuação)*

BRILHO NÃO METÁLICO
II. Traço incolor
D. Dureza: $>5\frac{1}{2}$ — ≤ 7
(Não pode ser riscado pelo canivete, mas pode ser riscado pelo mineral quartzo)
1. Clivagem distinta

	Clivagem	Cor	d	D	Observações	Nome, composição, sistema cristalino
Uma direção de clivagem	{010}	Branco, cinzento, lavanda-pálida, verde-amarelo	3,35 a 3,45	$6\frac{1}{2}$–7	Em cristais tabulares finos. Brilho nacarado sobre a face de clivagem. Associado com o esmeril, margarita e clorita.	Diásporo p. 419-419 $\alpha AlO(OH)$ Ortorrômbico
	{010} perfeita	Castanho do cabelo, verde-acizentado, branco	3,23	6–7	Em cristais prismáticos e longos. Pode ser em grupos paralelos, colunares ou fibrosos. Encontrado em micaxisto.	SILLIMANITA p. 419-420 Al_2SiO_5 Ortorrômbico
	{001}	Verde-amarelado a verde-escuro	3,35 a 3,45	6–7	Em cristais prismáticos estriados paralelamente ao comprimento. Encontrado em rochas metamórficas e calcários recristalizados.	**EPÍDOTO** p. 528-529 $Ca_2(Al,Fe)Al_2O(SiO_4)(Si_2O_7)(OH)$ Monoclínico
	{100}	Azul; pode ser cinzento, verde ou branco	3,56 a 3,66	5–7	Em agregados laminares com clivagem paralela ao comprimento. H = 5 paralelo ao comprimento do cristal.	**CIANITA** p. 521 Al_2SiO_5 Triclínico
Duas direções de clivagem	{100} boa {110} má	Branco, verde-pálido ou azul	3,0 a 3,1	6	Usualmente suscetível de clivagem, assemelhando-se aos feldspatos. Encontrado em pegmatitos associado com outros minerais de lítio.	AMBLIGONITA p. 459-460 $LiAlFPO_4$ Triclínico
	{100} boa {001}	Incolor, branco, cinzento	2,8 a 2,9	5–$5\frac{1}{2}$	Usualmente suscetível de clivagem, maciço a fibroso. Também compacto. Associado com calcita, diopsídio.	WOLLASTONITA p. 540-541 $CaSiO_3$ Triclínico
	{001} {100}	Branco-acinzentado, verde, róseo	3,25 a 3,37	6–$6\frac{1}{2}$	Em cristais prismáticos intensamente estriados. Também maciço, colunar e compacto. Brilho nacarado sobre a clivagem; vítreo nas demais faces.	Clinozoisita p. 528-529 $Ca_2Al_3O(SiO_4)(Si_2O_7)(OH)$ Monoclínico
	{110}	Incolor, branco	2,25	5–$5\frac{1}{2}$	Em cristais prismáticos delgados, as faces de prisma estriadas verticalmente. Muitas vezes em grupos radiados forrando cavidades de rochas ígneas.	**NATROLITA** p. 579-580 $Na_2Al_2Si_3O_{10}\cdot 2H_2O$ Ortorrômbico
	{110}	Castanho, cinzento, verde, amarelo	3,4 a 3,55	5–$5\frac{1}{2}$	Brilho adamantino a resinoso. Em cristais cuneiformes finos, de arestas nítidas. Clivagem prismática vista raramente.	TITANITA p. 525-526 $CaTiO(SiO_4)$ Monoclínico

TABELA 22.1 *(continuação)*

BRILHO NÃO METÁLICO
II. Traço incolor
D. Dureza >$5\frac{1}{2}$ ≤7
(Não pode ser riscado pelo canivete mas pode ser riscado pelo mineral quartzo)
4. Clivagem distinta

Duas direções de clivagem formando ângulo de 90° ou próximo a 90°

Clivagem	Cor	d	D	Observações	Nome, composição, sistema cristalino
{001} {010}	Incolor, branco, cinzento, creme, vermelho, verde	2,54 a 2,56	6	Em massas suscetíveis de clivagem ou em grânulos irregulares como constituintes de rochas. Pode ser em cristais nos pegmatitos. Determinado com exatidão somente com o uso de microscópio. A amazonita é variedade de microclínio.	**ORTOCLÁSIO** p. 570, 572 Monoclínico **MICROCLÍNIO** p. 539 Triclínico $KAlSi_3O_8$
{001} {010}	Incolor, branco, cinzento, azulado. Muitas vezes exibe jogo de cores	2,62 (ab) a 2,76 (an)	6	Em massas suscetíveis de clivagem ou em grânulos irregulares como constituintes de rochas. Sobre a melhor clivagem, vê-se uma série de estrias paralelas finas decorrentes da geminação albita; estas permitem distingui-lo do ortoclásio.	**PLAGIOCLÁSIO** p. 572-573 $CaAl_2Si_2O_8$ Várias proporções de albita, $NaAlSi_3O_8$, e anortita, $CaAl_2Si_2O_8$ Triclínico
{110}	Branco, cinzento, róseo, verde	3,15 a 3,20	$6\frac{1}{2}$–7	Em cristais prismáticos achatados, estriados verticalmente. Também maciço, suscetível de clivagem. Encontrado em pegmatitos. Exibe, frequentemente, partição {100} boa.	ESPODUMÊNIO p. 539-540 $LiAlSi_2O_6$ Monoclínico
{110}	Branco, verde, preto	3,1 a 3,5	5–6	Em prismas grossos de seção transversal retangular. Muitas vezes em massas granulares. Diopsídio (incolor, branco, verde), egirina (marrom, verde), augita (verde-escuro a preto). Caracterizado pela clivagem.	**GRUPO DO PIROXÊNIO** p. 534-535 Essencialmente silicatos de Ca-Mg-Fe Monoclínico
{110}	Castanho-acinzentado, verde, castanho do bronze, preto	3,2 a 3,5	$5\frac{1}{2}$	Cristais usualmente prismáticos, mas raros. Comumente maciço, fibroso, lamelar. O ferro pode substituir o Mg e o mineral torna-se mais escuro.	ENSTATITA p. 534-535 $MgSiO_3$ Ortorrômbico
{110}	Vermelho-rosado, róseo, castanho	3,58 a 3,70	$5\frac{1}{2}$–6	Diagnosticado pela cor. Comumente maciço. Suscetível de clivagem a compacto, em grãos incluídos numa matriz; em cristais *grandes mal-formados com arestas arredondadas.*	RODONITA p. 541-542 $MnSiO_3$ Triclínico

(continua)

TABELA 22.1 *(continuação)*

BRILHO: NÃO METÁLICO
II. Traço incolor
D. Dureza: $>5\frac{1}{2}$ – <7
(Não pode ser riscado pelo canivete, mas pode ser riscado pelo mineral quartzo)
1. Clivagem distinta

Clivagem		Cor	d	D	Observações	Nome, composição, sistema cristalino
Duas direções de clivagem formando ângulos de 54° e 126°	{110}	Branco, verde, preto	3,0 a 3,3	5–6	Cristais comumente fibrosos, delgados; pode ser asbestiforme. Tremolita (branco, cinzento, violeta) e actinolita (verde) são comuns em rochas metamórficas. Hornblenda e arfvedsonita (verde-escuro a preto) são comuns em rochas ígneas. Caracterizada pelo ângulo de clivagem.	**GRUPO DO ANFIBÓLIO** p. 543-544 Essencialmente hidrossilicatos de Ca-Mg-Fe Monoclínico
	{110}	Cinzento, castanho do cravo-da-índia, verde	2,85 a 3,2	$5\frac{1}{2}$–6	Um anfibólio. Cristais distintos são raros. Comumente em agregados, maciço ou fibroso.	Antofilita p. 543-544 e grunerita p. 543-544 $(Mg,Fe)_7(Si_8O_{22})(OH)_2$ Ortorrômbico e monoclínico
Seis direções de clivagem	{110}	Azul, cinzento, branco, verde	2,15 a 2,3	$5\frac{1}{2}$–6	Maciço ou em grânulos incluídos; raramente em cristais. Um feldspatoide associado com a nefelina e nunca com o quartzo.	SODALITA p. 576-577 $Na_8(AlSiO_4)_6Cl_2$ Isométrico

TABELA 22.1 *(continuação)*

BRILHO: NÃO METÁLICO
II. Traço incolor
D. Dureza: $>5\frac{1}{2}$ — ≤ 7
(Não pode ser riscado pelo canivete, mas pode ser riscado pelo mineral quartzo)
2. Clivagem indistinta

Cor	d	D	Observações	Nome, composição, sistema cristalino
Incolor	2,26	7	Ocorre na forma de pequenos cristais em cavidades de rochas vulcânicas. Difícil de ser determinado sem o auxílio óptico.	Tridimita p. 568-569 SiO_2 Pseudo-hexagonal
Incolor ou branco	2,27	$5-5\frac{1}{2}$	Usualmente em trapezoedros de brilho vítreo. Uma zeólita encontrada em cavidades de rochas ígneas.	ANALCIMA p. 577-579 $NaAlSi_2O_6 \cdot H_2O$ Isométrico
	2,32	7	Ocorre em agregados esféricos em rochas vulcânicas. Difícil de ser determinado sem o auxílio óptico.	Cristobalita p. 568-569 SiO_2 Pseudoisométrico
Incolor, amarelo, vermelho, castanho, verde, cinzento, azul	1,9 a 2,2	5–6	Fratura concoidal. A opala preciosa exibe jogo de cores interno. A densidade relativa e a dureza são menores do que as do quartzo de granulação fina.	**OPALA** p. 568-569 $SiO_2 \cdot nH_2O$ Essencialmente amorfo
Cinzento, branco, incolor	2,45 a 2,50	$5\frac{1}{2}-6$	Em cristais trapezoédricos incluídos em rocha ígnea escura. Não reveste as cavidades como a analcima.	LEUCITA p. 574-575 $KAlSi_2O_6$ Pseudoisométrico
Incolor, verde-pálido, amarelo	2,8 a 3,0	$5-5\frac{1}{2}$	Usualmente em cristais com muitas faces brilhantes. Ocorre com zeólitas revestindo cavidades em rochas ígneas.	DATOLITA p. 626 $CaB(SiO_4)(OH)$ Monoclínico
Incolor, branco, enfumaçado. Várias outras cores quando impuro	2,65	7	Os cristais mostram comumente o prisma estriado horizontalmente com terminações romboédricas. Fratura concoidal. Muitas vezes maciço.	**QUARTZO** p. 563-565 SiO_2 Hexagonal
Incolor, cinzento, esverdeado, avermelhado	2,55 a 2,65	$5\frac{1}{2}-6$	Brilho graxo. Um constituinte de rocha, usualmente maciço; raramente em prismas hexagonais. Clivagem prismática má. Um feldspatoide.	NEFELINA p. 575-576 $(Na,K)AlSiO_4$ Hexagonal
Branco, cinzento, verde-claro a escuro, castanho	2,65 a 2,74	5–6	Em cristais prismáticos, granular ou maciço. Comumente alterado. Clivagem prismática pouco definida.	ESCAPOLITA p. 577-578 Essencialmente aluminossilicato, cálcio e sódio Tetragonal
Amarelo-claro, castanho, alaranjado	3,1 a 3,2	$6-6\frac{1}{2}$	Ocorre em cristais ou grânulos disseminados. Comumente em calcários cristalinos.	Condrodita p. 523-525 $Mg_5(SiO_4)_2(F,OH)_2$ Monoclínico
Castanho-claro, amarelo, vermelho, verde	2,6	7	Calcedônia, brilho encerado, comumente em forma coloidal; forra cavidades como a variedade ágata. Brilho fosco, maciço: jaspe vermelho, sílex preto, chert cinzento.	**QUARTZO MICROCRISTALINO** p. 566-567 SiO_2
Azul, verde-azulado, verde*	2,6 a 2,8	6	Usualmente ocorre no estado amorfo e em massas estalactíticas e reniformes.	TURQUESA p. 460-461 $CuAl_6(PO_4)_4(OH)_8 \cdot 4H_2O$ Triclínico

(continua)

* N. de R.T.: Em tons claros.

TABELA 22.1 *(continuação)*

			BRILHO NÃO METÁLICO **II. Traço incolor** **D. Dureza >5½ ≤7** **(Não pode ser riscado pelo canivete, mas pode ser riscado pelo mineral quartzo)** **2. Clivagem indistinta**	
Cor	**d**	**D**	**Observações**	**Nome, composição, sistema cristalino**
Verde da maçã, cinzento, branco	2,8 a 2,95	$6-6\frac{1}{2}$	Reniforme e estalactítica com superfície cristalina. Em grupos subparalelos de cristais tabulares.	PREHNITA* p. 560, 563 $Ca_2Al(AlSi_3O_{10})(OH)_2$ Ortorrômbico
Verde-amarelo, branco, azul, cinzento, castanho	3,9 a 4,2	$5\frac{1}{2}$	Maciço e em grânulos disseminados. Raramente em prismas hexagonais. Associado com a zincita vermelha e a franklinita preta em Franklin, Nova Jersey. Fluorescente.	WILLEMITA** p. 513 Zn_2SiO_4 Hexagonal
Verde-oliva a verde-acinzentado, castanho	3,27 a 4,37	$6\frac{1}{2}-7$	Comumente sob a forma de grânulos disseminados em rochas ígneas básicas. Pode ser maciço granular.	OLIVINA p. 514 $(Mg,Fe)_2SiO_4$ Ortorrômbico
Preto, verde, castanho, azul, vermelho, róseo, incolor	3,0 a 3,25	$7-7\frac{1}{2}$	Em cristais prismáticos, delgados, com seção transversal triangular. Os cristais podem ocorrer em grupos radiados. Encontrado, de ordinário, em pegmatitos. A de cor preta é a mais comum, sendo frequentemente estriada; as de outras cores associam-se a minerais de lítio e cobre.	**TURMALINA***** p. 532-533 Hexagonal-romboédrico Grupo de borossilicatos de Na-Ca-Al-Mg-Fe-Mn
Verde, castanho, amarelo, azul, vermelho	3,35 a 4,45	$6\frac{1}{2}$	Em cristais prismáticos quadrados, estriados verticalmente. Usualmente colunar e maciço granular. Encontrado em calcários cristalinos.	VESUVIANITA**** p. 529-530 Silicato hidratado complexo de Ca-Mg-Fe-Al Tetragonal
Castanho do cravo-da-índia, cinzento, verde, amarelo	3,27 a 3,35	$6\frac{1}{2}-7$	Em cristais cuneiformes, com arestas nítidas. Também lamelar.	AXINITA p. 530-532 $(Ca,Fe,Mn)_3Al_2B(Si_4O_{15})(OH)$ Triclínico
Castanho-vermelho a castanho	3,65 a 3,75	$7-7\frac{1}{2}$	Em cristais prismáticos; comumente em geminados por penetração cruciforme. Muitas vezes alterado na superfície, tornando-se mais mole. Encontrado em xistos.	**ESTAUROLITA******* p. 523-524 $Fe_{3-4}Al_{18}Si_8O_{48}H_{2-4}$ Pseudo-ortorrômbico
Castanho-avermelhado, vermelho da carne, verde-oliva, branco	3,16 a 3,20	$7\frac{1}{2}$	Cristais prismáticos com seção transversal quase quadrada. Seções transversais podem mostrar uma cruz preta (quiastolita). Pode alterar-se em mica, tornando-se mais mole. Encontrado em micaxistos.	**ANDALUZITA** p. 521 Al_2SiO_5 Ortorrômbico
Castanho, cinzento, verde, amarelo	3,4 a 3,55	$5-5\frac{1}{2}$	Brilho adamantino a resinoso. Em cristais cuneiformes finos de arestas nítidas. Clivagem prismática vista raramente.	**TITANITA******** p. 525-526 $CaTiO(SiO_4)$ Monoclínico
Castanho-amarelado a castanho-avermelhado	5,0 a 5,3	$5-5\frac{1}{2}$	Em cristais isolados, granular. Comumente encontrado em pegmatitos.	Monazita p. 454-455 $(Ce,La,Y,Th)PO_4$ Monoclínico
Castanho a preto	6,8 a 7,1	6−7	Raramente em cristais prismáticos, geminados. Fibroso, exibe superfície reniforme. Grânulos rolados. Geralmente produz um traço castanho-claro.	**CASSITERITA** p. 408-410 SnO_2 Tetragonal

* N. de R.T.: Também conhecido como *esmeralda-do-cabo, zeólita-do-cabo*. Eventualmente grafado na forma não preferível *prenita*.

** N. de R.T.: Sinônimo de *belgita*; eventualmente grafado na forma não preferível *vilemita*.

*** N. de R.T.: Também conhecido como *rubi-dos-urais*.

**** N. de R.T.: Também conhecido como *crisólita-dos-napolitanos, crisólita-italiana, gema-do-vesúvio, granada-piramidal, idocrásio, jacinto-dos-vulcões, jacinto-vulcânico*.

***** N. de R.T.: Sinônimo de *grenatita, pedra-da-sorte, pedra-de-cruz*.

****** N. de R.T.: Conhecido também como *esfênio, grotita, grothita*.

TABELA 22.1 *(continuação)*

BRILHO NÃO METÁLICO
II. Traço incolor
D. Dureza: $>5\frac{1}{2} - \leq 7$
(Não pode ser riscado pelo canivete, mas pode ser riscado pelo mineral quartzo)
2. Clivagem indistinta

Cor	d	D	Observações	Nome, composição, sistema cristalino
Castanho-avermelhado a preto	4,18 a 4,25	$6-6\frac{1}{2}$	Em cristais prismáticos, estriados verticalmente; frequentemente acicular delgado. Cristais muitas vezes geminados. Um constituinte das areias pretas.	**RUTILO*** p. 406, 408 TiO_2 Tetragonal
Castanho a preto do piche	3,5 a 4,2	$5\frac{1}{2}-6$	Cristais geralmente tabulares. Maciço e em grânulos incluídos. Um mineral acessório de rochas ígneas.	Allanita** p. 529-530 Epídoto com Ce, La e Th Monoclínico
Azul, raramente incolor	2,60 a 2,66	$7-7\frac{1}{2}$	Em grânulos incluídos e maciço, assemelhando-se ao quartzo. Comumente alterado e laminado; quando se torna mais mole do que a estampa de um canivete.	Cordierita p. 532-533 $(Mg,Fe)_2Al_4Si_5O_{18} \cdot nH_2O$ Ortorrômbico (Pseudo-hexagonal)
Azul-violeta intenso, azul-esverdeado	2,4 a 2,45	$5-5\frac{1}{2}$	Usualmente maciço. Associado com feldspatoides e pirita. Clivagem dodecaédrica má.	LAZURITA*** p. 576-577 $(Na,Ca)_8(AlSiO_4)_6$-$(SO_4,S,Cl,OH)_2$ Isométrico
Azul-violeta	3,0 a 3,1	$5-5\frac{1}{2}$	Geralmente em cristais piramidais, que permitem distingui-lo da lazurita maciça. Um mineral raro.	LAZULITA**** p. 459-460 $(Mg,Fe)Al_2(PO_4)_2(OH)_2$ Monoclínico
Azul, verde, branco, cinzento	2,15 a 2,3	$5\frac{1}{2}-6$	Maciço ou em grânulos incluídos; raramente em cristais. Um feldspatoide associado com a nefelina, nunca com o quartzo. Clivagem dodecaédrica má.	SODALITA p. 576-577 $Na_8(AlSiO_4)_6Cl_2$ Isométrico

(continua)

* N. de R.T.: Rutílio, embora menos preferível, é uma forma muito utilizada.
** N. de R.T.: Sinônimo de *ortita*.
*** N. de R.T.: Também chamado de *lápis-lazúli*, por ser um dos principais constituintes desta rocha.
**** N. de R.T.: Conhecido também por *espato-azul, falso lápis, klaprothina, mica-dos-pintores, opala-azul*.

TABELA 22.1 *(continuação)*

BRILHO: NÃO METÁLICO
II. Traço incolor
E. Dureza: > 7
(Não pode riscado pelo mineral quartzo)
1. Clivagem distinta

	Clivagem	Cor	d	D	Observações	Nome, composição, sistema cristalino
Uma direção de clivagem	{001}	Incolor, amarelo, róseo, azulado, esverdeado	3,4 a 3,6	8	Usualmente em cristais, também granular, de grãos finos a grossos. Encontrado em pegmatitos.	**TOPÁZIO*** p. 522-523 $Al_2SiO_4(F,OH)_2$ Ortorrômbico
	{010}	Castanho, cinzento, cinzento-esverdeado, branco	3,23	6–7	Comumente em cristais prismáticos compridos. Pode ocorrer em grupos paralelos, colunares ou fibrosos. Encontrado em rochas xistosas.	**SILLIMANITA** p. 521 Al_2SiO_5 Ortorrômbico
Duas direções de clivagem	{110}	Branco, cinzento, róseo, verde	3,15 a 3,20	$6\frac{1}{2}$–7	Em cristais prismáticos achatados, estriados verticalmente. Também maciço, suscetível de clivagem. Variedade rósea, kunzita; verde, hiddenita. Encontrado em pegmatitos. Frequentemente mostra partição {100} boa.	ESPODUMÊNIO p. 539-540 $LiAlSi_2O_6$ Monoclínico
Três direções de clivagem	{010} {110}	Incolor, azul-pálido, cinzento	3,09	8	Comumente em cristais tabulares ou prismáticos associados com anfibólio azul.	Lawsonita p. 528-529 $CaAl_2(Si_2O_7)(OH_2)\cdot H_2O$ Ortorrômbico
Quatro direções de clivagem	{111}	Incolor, amarelo, vermelho, azul, preto	3,5	10	Brilho adamantino. Em cristais octaédricos, muitas vezes geminados. As faces podem ser curvas.	Diamante p. 371-373 C Isométrico
Nenhuma clivagem Partição romboédrica e basal		Incolor, cinzento, azul, vermelho, amarelo, castanho, verde	3,95 a 4,1	9	Brilho adamantino a vítreo. Fragmentos de partição podem exibir forma aproximadamente cúbica. Em cristais que lembram barris, toscos.	**CORÍNDON**** p. 402-404 Al_2O_3 Hexagonal

* N. de R.T.: Conhecido também como *topázio-do-brasil, topázio-gota-d'água, topázio-precioso, topázio Schneken.*

** N. de R.T.: Também grafado como *corindo, corundo* e *córindon*, formas menos preferíveis. Apresenta duas importantes variedades gemológicas: rubi (vermelha) e safira (demais cores).

TABELA 22.1 *(continuação)*

BRILHO NÃO METÁLICO
II. Traço incolor
E. Dureza > 7
(Não pode riscado pelo mineral quartzo)
2. Clivagem indistinta

Cor	d	D	Observações	Nome, composição sistema cristalino
Incolor, branco, enfumaçado, várias outras cores quando impuro	2,65	7	Os cristais exibem, geralmente, um prisma estriado horizontalmente, com terminações romboédricas. Fratura concoidal. Frequentemente maciço.	**QUARTZO** p. 563-565 SiO_2 Hexagonal
Branco, incolor	2,97 a 3,0	$7\frac{1}{2}$–8	Em pequenos cristais romboédricos. Um mineral raro.	Fenaquita* p. 513 Be_2SiO_4 Hexagonal
Branco e, praticamente, qualquer outra cor	3,95 a 4,1	9	Brilho adamantino a vítreo. Fragmentos de partição podem exibir forma aproximadamente cúbica. Em cristais que lembram barris, toscos.	**CORÍNDON** p. 402-402 Al_2O_3 Hexagonal
Vermelho, preto, azul, verde, castanho	3,6 a 4,0	8	Em octaedros; a geminação é comum. Associado com calcários recristalizados.	**ESPINÉLIO** p. 411-412 $MgAl_2O_4$ Isométrico
Verde-azulado, amarelo, róseo, incolor	2,65 a 2,8	$7\frac{1}{2}$–8	Comumente em prismas hexagonais terminados pela base; faces de pirâmide são raras. Cristais grandes em alguns lugares. Clivagem basal má.	**Berilo** p. 530-532 $Be_3Al_2(Si_6O_{18})$ Hexagonal
Amarelado a verde-esmeralda	3,65 a 3,8	$8\frac{1}{2}$	Em cristais tabulares; frequentemente em geminados pseudo-hexagonais. Encontrado em pegmatitos.	CRISOBERILO p. 415-416 $BeAl_2O_4$ Ortorrômbico
Verde, castanho, azul, vermelho, róseo, preto	3,0 a 3,25	7–$7\frac{1}{2}$	Em cristais prismáticos, delgados e seção transversal triangular. Os cristais podem constituir grupos radiados. Encontrado, geralmente, em pegmatitos. A cor preta é a mais comum; outras cores associadas a minerais de lítio.***	TURMALINA p. 532-533 Borossilicato complexo de Na-Ca-Al-Mg-Fe-Mn Hexagonal-romboédrico
Verde, cinzento, branco	3,3 a 3,5	$6\frac{1}{2}$–7	Maciço, densamente compacto. Clivagem prismática má formando ângulos de aproximadamente 90°. Um piroxênio.	Jadeíta p. 538-539 $NaAlSi_2O_6$ Monoclínico
Verde-oliva a verde-acinzentado, castanho	3,27 a 4,37	$6\frac{1}{2}$–7	Usualmente como grânulos disseminados em rochas ígneas básicas. Pode ser maciço granular.	**OLIVINA** p. 514 $(Mg,Fe)_2SiO_4$ Ortorrômbico
Verde, castanho, amarelo, azul, vermelho	3,35 a 3,45	$6\frac{1}{2}$	Em cristais prismáticos quadrados, estriados verticalmente. Usualmente colunar e maciço granular. Encontrado em calcários cristalinos.	VESUVIANITA p. 529-530 Silicato hidratado complexo de Ca-Mg-Fe-Al Tetragonal
Verde-escuro	4,55	$7\frac{1}{2}$–8	Usualmente em octaedros estriados de forma característica. Um espinélio de zinco.	Gahnita** p. 411-413 $ZnAl_2O_4$ Isométrico
Castanho-avermelhado a preto	6,8 a 7,1	6–7	Raramente em cristais prismáticos, geminados. Fibroso, exibe superfície reniforme. Grânulos rolados. Geralmente produz um traço castanho-claro.	**CASSITERITA** p. 408-410 SnO_2 Tetragonal

(continua)

* N. de R.T.: Também grafado como *fenacita*, forma menos preferível.

** N. de R.T.: Sinônimo de *automolita*, *espinélio-de-zinco*; também grafado como *ganita*.

*** N. de R.T.: A cor azul da turmalina Paraíba deve-se ao cobre.

TABELA 22.1 *(continuação)*

BRILHO: NÃO METÁLICO II. Traço incolor E. Dureza: > 7 (Não pode ser riscado pelo mineral quartzo) 2. Clivagem indistinta				
Cor	**d**	**D**	**Observações**	**Nome, composição, sistema cristalino**
Castanho-avermelhado, vermelho da carne, verde-oliva, branco	3,16 a 3,20	$7\frac{1}{2}$	Cristais prismáticos com seção transversal quase quadrada. Seções transversais podem mostrar uma cruz preta (quiastolita). Pode alterar-se em mica, tornando-se mais mole. Encontrado em xistos.	**ANDALUZITA** p. 521 Al_2SiO_5 Ortorrômbico
Castanho do cravo-da-índia, verde, amarelo, cinzento	3,27 a 3,35	$6\frac{1}{2}-7$	Em cristais cuneiformes, com arestas nítidas. Também lamelar.	AXINITA p. 443-444 $Ca_2(Fe,Mn)Al_2(BO_3)$-$(Si_4O_{12})(OH)$ Triclínico
Castanho-vermelho a castanho	3,65 a 3,75	$7-7\frac{1}{2}$	Em cristais prismáticos; comumente em geminados por penetração cruciforme. Muitas vezes alterado na superfície, tornando-se mais mole. Encontrado em micaxistos.	**ESTAUROLITA** p. 523-524 $Fe_{3-4}Al_{18}Si_8O_{48}H_{2-4}$ Pseudo-ortorrômbico
Castanho, vermelho, cinzento, verde, incolor	4,68	$7\frac{1}{2}$	Usualmente em prismas pequenos truncados pela pirâmide. Um mineral acessório em rochas ígneas. Encontrado como grãos rolados de areia.	**ZIRCÃO** p. 518-519 $ZrSiO_4$ Tetragonal
Usualmente castanho a vermelho. Também amarelo, verde, róseo	3,5 a 4,3	$6\frac{1}{2}-7\frac{1}{2}$	Usualmente em dodecaedros ou trapezoedros ou na combinação dos dois. Um mineral acessório em rochas ígneas e pegmatitos. Comumente em rochas metamórficas. Como areia.**	**GRANADA** p. 414-415 $A_3B_2(SiO_4)_3$* Isométrico

* N. de R.T.: Fórmula geral do grupo.

** N. de R.T.: Em geral, mostra cristais bem desenvolvidos.

TABELA 22.2 Minerais arranjados de acordo com a densidade relativa crescente

d	Nome	d	Nome	d	Nome
1,6	Carnallita	2,6–2,63	**Caulinita**	3,0–3,3	**Tremolita**
1,7	**Bórax**	2,62	**Albita**	3,09	Lawsonita
1,95	**Kernita**	2,60–2,66	Cordierita	3,1–3,2	Autunita[3]
1,96	**Ulexita**	2,65	**Oligoclásio**	3,1–3,2	Condrodita
1,99	Silvita	2,65	**Quartzo**	3,15–3,20	**Apatita**
		2,69	**Andesina**	3,15–3,20	**Espodumênio**
2,0–2,19		2,6–2,8	Alunita	3,16–3,20	**Andaluzita**
		2,6–2,8	Turquesa	3,18	**Fluorita**
2,0–2,55	**Bauxita**	2,71	**Labradorita**		
2,0–2,4	**Crisocola**	2,65–2,74	**Escapolita**	**3,2–3,39**	
2,05–2,09	**Enxofre**	2,65–2,8	**Berilo**		
2,05–2,15	**Cabazita**	2,72	**Calcita**	3,1–3,3	Escorodita
1,9–2,2	**Opala**	2,6–3,3	**Clorita**	3,2	**Hornblenda**
2,09–2,14	Nitro	2,62–2,76	**Plagioclásio**	3,23	**Sillimanita**[4]
2,1–2,2	**Estilbita**	2,6–2,9	**Colofanita**[1]	3,2–3,3	**Diopsídio**
2,16	**Halita**	2,74	**Bytownita**	3,2–3,4	**Augita**
2,18–2,20	**Heulandita**	2,7–2,8	Pectolita	3,25–3,37	Clinozoisita
		2,7–2,8	**Talco**	3,26–3,36	Dumortierita
2,2–2,39		2,76	**Anortita**	3,27–3,35	Axinita
				3,27–4,37	**Olivina**
2,0–2,4	**Crisocola**	**2,8–2,99**		3,2–3,5	**Enstatita**
2,2–2,65	**Serpentina**				
2,23	**Grafita**	2,6–2,9	**Colofanita**	**3,4–3,59**	
2,25	**Natrolita**	2,8–2,9	Pirofilita		
2,26	Tridimita	2,8–2,9	**Wollastonita**	3,27–4,27	Olivina
2,27	**Analcima**	2,85	**Dolomita**	3,3–3,5	Jadeíta
2,29	Nitratina	2,86	Flogopita	3,35–3,45	**Diásporo**
2,30	Crisobalita	2,76–2,88	**Moscovita**[2]	3,35–3,45	**Epídoto**[5]
2,30	**Sodalita**	2,8–2,95	**Prehnita**	3,35–3,45	**Vesuvianita**
2,32	**Gipsita**	2,8–3,0	**Datolita**	3,4–3,5	**Hemimorfita**
2,33	Wavellita	2,8–3,0	**Lepidolita**	3,45	Arfvedsonita
2,3–2,4	**Apofilita**	2,89–2,98	**Anidrita**	3,40–3,55	Egirita
2,39	**Brucita**	2,9–3,0	Boracita	3,4–3,55	**Titanita**
		2,95	**Aragonita**	3,48	**Realgar**
2,4–2,59		2,95	Eritrita	3,42–3,56	Trifilita[6]
		2,8–3,2	**Biotita**	3,49	**Ouro-pigmento**
2,0–2,55	**Bauxita**	2,95–3,0	**Criolita**	3,4–3,6	**Topázio**
2,2–2,65	**Serpentina**	2,97–3,00	Fenaquita	3,5	**Diamante**
2,42	**Colemanita**			3,45–3,60	**Rodocrosita**
2,42	Petalita	**3,0–3,19**		3,5–4,3	Granada
2,4–2,45	**Lazurita**				
2,45–2,50	**Leucita**	2,97–3,02	Danburita	**3,6–3,79**	
2,2–2,8	**Garnierita**	2,85–3,2	Antofilita		
2,54–2,57	**Microclínio**	3,0–3,1	**Ambligonita**	3,27–4,37	Olivina
2,57	**Ortoclásio**	3,0–3,1	**Lazulita**	3,5–4,2	Allanita[7]
		3,0–3,2	**Magnesita**	3,5–4,3	**Granada**
2,6–2,79		3,0–3,1	Margarita	3,6–4,0	**Espinélio**
2,55–2,65	**Nefelina**	3,0–3,25	**Turmalina**	3,56–3,66	**Cianita**[8]

(continua)

[1] N. de R.T.: Sinônimo de *grodnolita*.
[2] N. de R.T.: Sinônimo de *mica branca, muscovita*.
[3] N. de R.T.: Sinônimo do obsoleto *uranita*.
[4] N. de R.T.: Também grafado nas formas não preferíveis *silimanita, sillimanite*.
[5] N. de R.T.: Sinônimo de *pistacita, epidotita*.
[6] N. de R.T.: Sinônimo de *tetrafilina, perovskina, trifilina*.
[7] N. de R.T.: Sinônimo de *ortita*. Também grafada na forma não preferível *alanita*.
[8] N. de R.T.: Também conhecido como *distênio, palha-de-arroz*.

TABELA 22.2 *(continuação)*

d	Nome	d	Nome	d	Nome
3,58–3,70	**Rodonita**	**4,6–4,79**		**6,0–6,49**	
3,65–3,75	**Estaurolita**				
3,7	**Estroncianita**	3,7–4,7	**Romanechita**	5,9–6,1	Crocoíta
3,65–3,8	**Crisoberilo**	4,6	**Cromita**	5,9–6,1	**Scheelita**
3,75–3,77	Atacamita	4,58–4,65	**Pirrotita**	6,0	**Cuprita**
3,77	**Azurita**	4,7	**Ilmenita**	6,07	**Arsenopirita**[7]
		4,75	**Pirolusita**	6,0–6,2	Polibasita
3,8–3,99		4,6–4,76	Covellita	6,2–6,4	**Anglesita**
		4,62–4,73	**Molibdenita**	5,3–7,3	Columbita
3,7–4,7	**Romanechita**	4,68	**Zircão**	6,33	**Cobaltita**
3,6–4,0	**Espinélio**				
3,6–4,0	Limonita	**4,8–4,99**		**6,5–6,99**	
3,83–3,88	**Siderita**[1]				
3,5–4,2	Allanita	4,6–5,0	Pentlandita	6,5	**Skutterudita**[8]
3,5–4,3	**Granada**	4,6–5,1	**Tetraedrita-Tennantita**	6,55	**Cerussita**
3,9	Antlerita	4,89	**Marcassita**	6,78	Bismutinita
3,9–4,03	**Malaquita**			6,5–7,1	Piromorfita
3,95–3,97	**Celestita**	**5,0–5,19**		6,8	**Wulfenita**
				6,7–7,1	Vanadinita[9]
4,0–4,19		5,02	**Pirita**	6,8–7,1	**Cassiterita**
		4,8–5,3	**Hematita**		
3,9–4,1	**Esfalerita**	5,06–5,08	**Bornita**	**7,0–7,49**	
4,02	**Coríndon**	5,15	**Franklinita**		
3,9–4,2	**Willemita**	5,0–5,3	Monazita	7,0–7,5	**Volframita**[10]
		5,18	**Magnetita**	7,3	**Acantita**
4,2–4,39					
		5,2–5,39		**7,5–7,99**	
4,1–4,3	**Calcopirita**				
3,7–4,7	**Romanechita**	**5,4–5,59**		7,4–7,6	**Galena**
4,18–4,25	**Rutilo**			7,3–7,9	Ferro
4,3	**Manganita**	5,5	Millerita[2]	7,78	**Nicolita**[11]
4,3	**Witherita**	5,5±	**Cloroargirita**[3]		
4,37	**Goethita**	5,55	**Proustita**[4]	**>8,0**	
4,35–4,40	**Smithsonita**				
		5,6–5,79		8,10	**Cinábrio**
4,4–4,59				8,9	**Cobre**
		5,5–5,8	**Calcocita**	9,0–9,7	Uraninita
4,43–4,45	**Enargita**	5,68	**Zincita**	10,5	**Prata**
4,5	**Barita**	5,5–6,0	Jamesonita[5]	15,0–19,3	**Ouro**
4,55	Gahnita	5,3–7,3	Columbita[6]	21,5	**Platina**
4,52–4,62	**Estibinita**				
		5,8–5,99			
		5,8–5,9	Bournonita		
		5,85	**Pirargirita**		

[1] N. de R.T.: Conhecida também como *calibita*.
[2] N. de R.T.: Sinônimo de *beyrickita*. Também grafada na forma não preferível *milerita*.
[3] N. de R.T.: Também conhecida como *cerargirita*, sendo menos preferível.
[4] N. de R.T.: Também grafada na forma menos preferível *prustita*.
[5] N. de R.T.: Também nominada como *comuccita*, *pilita*, *plumosita*, nomes não preferíveis.
[6] N. de R.T.: Sinônimo de *baierina*, *dianita*, *ferro-ilmenita*, *greelandita*, *hermanolita*, *niobita*.
[7] N. de R.T.: Conhecida também por *mispíquel*, nome não preferível.
[8] N. de R.T.: Grafada também como *escuterudita*, forma não preferível.
[9] N. de R.T.: Sinônimo de *johnstonita*, nome não preferível.
[10] N. de R.T.: Também nominada como *tungstita*, *volframina*, e grafada na forma menos preferível *wolframita*.
[11] N. de R.T.: Sinônimo de *niquelita*.

TABELA 22.3 Minerais não opacos e alguns compostos sintéticos arranjados de acordo com o índice de refração crescente*

n, ω, β	ε, α	γ	Sinal óptico	Nome
1,338	1,338	1,339	B+	Criolita
1,433			I	Fluorita
1,45			I	Opala
1,469	1,447	1,472	B-	Bórax
1,472	1,454	1,485	B-	Kernita
1,475	1,473	1,479	B+	Tridimita
1,482	1,480		U-	Cabazita
1,482	1,480	1,493	B+	Natrolita
1,483			I	Sodalita
1,492	1,490	1,493	B+	Heulandita
1,487	1,484		U–	Cristobalita
1,487			I	Analcima
1,490			I	Silvita
1,498	1,494	1,500	B–	Estilbita
1,50			I	Lazurita
1,50			≈I	Crisocola
1,504	1,332	1,504	B–	Nitro
1,504	1,491	1,520	B+	Ulexita
1,508	1,509		U+	Leucita
1,511	1,505	1,518	B+	Petalita
1,526	1,522	1,530	B–	Microclínio
1,523	1,520	1,530	B+	Gipsita
1,524	1,518	1,526	B–	Ortoclásio
1,524–1,574	1,522–1,560	1,527–1,578	B±	Cordierita
1,526	1,521	1,528	B–	Sanidina
1,532	1,527	1,538	B+	Albita
1,54–1,59	1,52–1,56		U–	Escapolita
1,537	1,550		U+	Calcedônia
1,537	1,534		U–	Nefelina
1,533	1,536		U+	Apofilita
1,535	1,525	1,550	B+	Wavellita
1,540	1,540	1,550	B+	Crisotilo
1,542	1,540		U–	Apofilita
1,543	1,539	1,547	B–	Oligoclásio
1,544			I	Halita
1,544	1,531		U–	Marialita
1,544	1,553		U+	Quartzo
1,547	1,540	1,550	B–	Cordierita
1,553	1,550	1,557	B+	Andesina
1,55			≈I	Antigorita
1,55–1,59	1,53–1,55	1,55–1,59	B–	Lepidolita
1,588	1,552	1,561	B–	Berilonita
1,56–1,64	1,53–1,59	1,56–1,64	B–	Flogopita
1,563	1,559	1,568	B+	Labradorita
1,564	1,559	1,565	B–	Caulinita
1,57–1,60	1,56–1,60		U–	Berilo
1,570	1,590		U+	Brucita
1,57–1,67	1,57–1,66	1,57–1,67	B±	Clorita
1,572	1,567	1,576	B–	Bytownita
1,577	1,595		U+	Alunita
1,575	1,570	1,614	B+	Anidrita
1,577	1,553		U–	Autunita
1,579	1,579	1,584	B+	Clinocloro
1,58			I	Variscita
1,581	1,572	1,586	B–	Anortita
1,583	1,577		U–	Esmeralda
1,587	1,336		U–	Nitratita
1,587–1,610	1,575–1,595	1,590–1,622	B–	Ambligonita
1,588	1,544	1,598	B–	Pirofilita
1,589	1,539	1,589	B–	Talco
1,59			I	Howlita
1,592	1,586	1,614	B+	Colemanita
1,598	1,551	1,598	B–	Flogopita
1,594	1,585		U–	Berilo (gema)
1,602	1,556	1,603	B–	Moscovita
1,604	1,595	1,633	B+	Pectolita
1,61–1,70	1,57–1,63	1,61–1,70	B–	Biotita
1,609	1,602	1,621	B+	Brasilianita
1,609–1,631	1,606–1,630	1,616–1,638	B+	Topázio
1,61–1,71	1,60–1,69	1,62–1,72	B±	Antofilita
1,612	1,598	1,626	B±	Condrodita
1,61–1,66	1,59–1,65	1,61–1,66	B–	Glaucofano
1,616	1,600	1,627	B–	Tremolita
1,617	1,614	1,636	B+	Hemimorfita
1,62–1,72	1,61–1,71	1,63–1,73	B–	Hornblenda
1,62	1,61	1,65	B+	Turquesa
1,624	1,622	1,631	B+	Celestita
1,627	1,600	1,649	B+	Prehnita
1,630	1,619	1,640	B–	Antofilita
1,63–1,67	1,62–1,67		U–	Apatita
1,632	1,620	1,634	B–	Wollastonita
1,633	1,630	1,636	B–	Danburita
1,634	1,612	1,643	B–	Lazulita
1,640–1,60	1,61–1,66		U–	Turmalina
1,637	1,622	1,649	B–	Actinolita
1,637	1,636	1,648	B+	Barita
1,638	1,632	1,643	B–	Andaluzita
1,638	1,633	1,652	B+	Antofilita
1,64–1,68	1,63–1,66	1,65–1,70	B+	Cummingtonita
1,643	1,626	1,643	B–	Glaucofano
1,645	1,634	1,647	B–	Margarita
1,646	1,622	1,658	U–	Turmalina (gema)
1,648	1,584		B–	Biotita
1,649	1,644		U–	Apatita
1,651	1,703		U+	Dioptásio
1,65–1,88	1,63–1,88	1,67–1,87	B±	Olivina
1,651	1,635	1,670	B+	Forsterita
1,652	1,624	1,668	B–	Datolita
1,654	1,670		U+	Fenaquita
1,658	1,486		U–	Calcita
1,658	1,657	1,677	B+	Sillimanita
1,659	1,654	1,667	B+	Jadeíta
1,662	1,636		U–	Turmalina
1,661	1,626	1,699	B±	Eritrita
1,665	1,650	1,679	B+	Cummingtonita
1,665	1,660	1,674	B+	Enstatita
1,666	1,654	1,670	B–	Hornblenda
1,666	1,655	1,672	B+	Espodumênio
1,667	1,520	1,669	B–	Estroncianita
1,683	1,678	1,688	B–	Bronzita (ortopiroxênio)
1,672	1,654	1,690	B+	Olivina (peridoto)
1,69–1,72	1,68–1,74	1,71–1,75	B+	Augita

* Uma lista contínua de minerais é fornecida de acordo com o índice de refração crescente, onde: *n* (isotrópico), ω (uniaxial), β (biaxial). Na coluna de sinal óptico, temos: I = isotrópico; U = uniaxial, + ou –. Embora somente um número pequeno de minerais tenha índices de refração constantes, a lista inclui a maioria deles. Um intervalo de índices de refração é dado quando a variação é destacadamente maior do que ±0,01.

(continua)

TABELA 22.3 *(continuação)*

n, ω, β	ε, α	γ	Sinal óptico	Nome	n, ω, β	ε, α	γ	Sinal óptico	Nome
1,674	1,665	1,684	B+	Lawsonita	1,80			I	Gahnita
1,676	1,623	1,677	B−	Biotita	1,80			I	Spessartita
1,676	1,529	1,677	B−	Witherita	1,816	1,579		U−	Rodocrosita
1,676	1,667	1,699	B+	Diopsídio	1,819	1,776	1,836	B−	Egirina
1,679	1,676	1,680	B+	Litiofilita	1,820			I	Almandina
1,680	1,530	1,685	B−	Aragonita	1,833			I	YAG
1,681	1,500		U−	Dolomita	1,861	1,831	1,880	B−	Atacamita
1,688	1,681	1,692	B−	Axinita	1,883	1,877	1,894	B+	Anglesita
1,690	1,670	1,708	B−	Grunerita	1,850	1,623		U−	Smithsonita
1,691	1,719		U+	Willemita	1,875	1,633		U−	Siderita
1,692	1,690	1,694	B	Trifilita	1,875	1,655	1,909	B−	Malaquita
1,694	1,679	1,698	B−	Hornblenda	1,877	1,835	1,886	B−	Faialita
1,694	1,693	1,702	B+	Zoisita	1,868			I	Uvarovita
1,699	1,668	1,707	B−	Sinhalita	1,887			I	Andradita
1,700	1,696	1,711	B−	Riebeckita	1,907	1,900	2,034	B+	Titanita
1,700	1,509		U−	Magnesita	1,920	1,934		U+	Scheelita
1,701	1,680	1,720	B−	Olivina	1,920–1,960	1,967–2,015		U+	Zircão
1,702	1,703	1,728	B+	Pigeonita	1,93	1,75	1,95	B−	Carnotita
1,703–1,752	1,700–1,746		U−	Vesuvianita	1,975			I	GGG
					1,997	2,093		U+	Cassiterita
1,704	1,698	1,723	B+	Augita	2,013	2,029		U+	Zincita
1,704	1,694	1,707	B−	Hiperstênio (ortopiroxênio)	2,058	2,048		U−	Piromorfita
1,714–1,750			I	Piropo	2,077	1,804	2,079	B−	Cerussita
1,72–1,74	1,71–1,74	1,72–1,75	B+	Rodonita	2,11			I	Cromita
1,720–1,734	1,713–1,730	1,723–1,740	B−	Cloritoide	2,16			I	Zircônia (cúbica)
					2,39	2,26	2,40	B−	Goethita
1,720	1,712	1,728	B−	Cianita	2,35	2,27		U−	Vanadinita
1,722	1,702	1,850	B+	Diásporo	2,37			I	Esfalerita
1,724			I	Espinélio	2,37	2,31	2,66	B+	Crocoíta
1,72–1,78	1,71–1,75	1,73–1,80	B−	Epídoto	2,404	2,283		U−	Wulfenita
1,725	1,718	1,748	B+	Hedenbergita	2,409			I	Titanato de estrôncio
1,734			I	Grossulária	2,417			I	Diamante
1,737	1,733	1,747	B+	Rodonita	2,554	2,493		U−	Anatásio
1,738	1,726	1,789	B+	Antlerita	2,586	2,583	2,704	B+	Brookita
1,748	1,746	1,756	B+	Crisoberilo	2,684	2,538	2,704	B−	Realgar
1,749	1,743	1,757	B+	Estaurolita	2,61	2,90		U+	Rutilo
1,755	1,733	1,765	B−	Epídoto	2,81	2,40	3,02	B−	Ouro-pigmento
1,757	1,804		U+	Benitoíta	2,85			I	Cuprita
1,758	1,730	1,838	B+	Azurita	2,85	3,20		U+	Cinábrio
1,769	1,760		U−	Coríndon	2,98	2,71		U−	Proustita
1,794	1,792	1,845	B+	Monazita	3,08	2,88		U−	Pirargirita
1,78–1,87	1,76–1,78	1,80–1,84	B−	Egirina	3,22	2,94		U−	Hematita

APÊNDICE

Contribuições Notáveis à Ciência dos Minerais 1

A Medalha Roebling foi estabelecida, em 1937, pela Mineralogical Society of America em memória ao coronel Washington A. Roebling (1837-1926), que ofereceu um generoso patrocínio a essa entidade. O coronel Roebling foi o projetista de famosas pontes suspensas, como aquelas sobre o rio Niágara, nas Cataratas de Niágara, o rio Allegheny em Pittsburgh, o rio Ohio em Cincinnati, e o rio Lese, na cidade de Nova York (a ponte Brooklyn). Também trabalhou na construção de pontes durante a Guerra Civil. Mas, além de pontes, ele teve um profundo e continuado interesse no estudo dos minerais ao longo de sua vida. A medalha Roebling representa o mais alto reconhecimento na ciência da Mineralogia que pode ser alcançado pelo trabalho notável de um investigador nos Estados Unidos ou fora dele (para mais informações, ver www.minsocam.org). Em 1927, John, o filho de Roebling, doou a coleção de minerais de seu pai com cerca de 16.000 espécimes para o National Museum of Natural History (Smithsonian Institution) em Washington, D.C. Conhecida como Coleção Mineral Washington A. Roebling, indubitavelmente era uma das maiores e mais belas coleções de sua época. Essa aquisição, juntamente com outra de aproximadamente 9.100 espécimes (a Coleção Canfield), tornou a coleção mineral daquele Instituto uma das melhores do mundo (Roe, A. 1990. Washington A Roebling, his life and his mineral collection. *Mineralogical Record*, 21: 13-30).

A Tabela A1.1 é uma lista de todos os que foram agraciados com a Medalha Roebling desde 1937. A tabela também fornece uma breve descrição do tipo de trabalho científico que levou ao reconhecimento do agraciado.

TABELA A1.1 Agraciados com o prêmio Medalha Roebling pela Sociedade de Mineralogia da América

Ano	Nome do agraciado e da instituição a qual pertence	Exemplos de contribuições notáveis à Mineralogia
1937	Charles Palache, Harvard University	Estudos goniométricos em cristalografia e paragênese mineral; minerais de Franklin Furnace, NJ
1938	Waldemar T. Schaller, U.S. Geological Survey	Mineralogia química; cristalografia e paragênese de minerais pegmatíticos
1940	Leonard James Spencer, British Museum (Natural History)	Sistemática mineral; editor durante longo período da revista *Mineralogical Magazine and Mineralogical Abstracts*
1941	Esper S. Larsen, Jr., Harvard University	Mineralogia e petrologia; a determinação de propriedades ópticas de minerais não opacos
1945	Edward H. Kraus, University of Michigan	Ocorrência e origem de minerais; formas cristalográficas; desenvolvimento de instrumentos para realizar testes de minerais
1946	Clarence S. Ross, U.S. Geological Survey	Petrografia e petrologia, particularmente de argilominerais; técnicas microscópicas; geoquímica de depósitos de minérios
1947	Paul Niggli, Technische Hochschule, Zurich	Cristalografia e estrutura de minerais; rochas ígneas e metamórficas; minerais dos Alpes suíços
1948	William Lawrence Bragg, Cavendish Laboratory, University of Cambridge	Determinação da estrutura cristalográfica por meio de técnicas de difração de raios X; recebeu (juntamente com seu pai, William Henry Bragg) o Prêmio Nobel de Física, em 1915
1949	Herbert E. Merwin, Geophysical Laboratory, Carnegie Institution	Óptica cristalográfica; caracterização das fases sintética, transparente e opaca
1950	Norman L. Bowen, Geophysical Laboratory, Carnegie Institution	Aplicação de dados experimentais e princípios físico-químicos aos problemas petrológicos
1952	Federick E. Wright, Geophysical Laboratory, Carnegie Institution	Propriedades ópticas de minerais; projeto e melhoria do microscópio petrográfico e teste de placas
1953	William F. Foshag, U.S. National Museum	Caracterização de novos minerais; minerais dos Estados Unidos da América e do México; gemologia

(continua)

TABELA A1.1 Agraciados com o prêmio Medalha Roebling pela Sociedade de Mineralogia da América *(Continuação)*

Ano	Nome do agraciado e da instituição a qual pertence	Exemplos de contribuições notáveis à Mineralogia
1954	Cecil Edgar Tilley, University of Cambridge	Aplicação de princípios físico-químicos ao estudo de assembléias minerais em rochas ígneas e metamórficas
1955	Alexander N. Winchell, University of Wisconsin	Avaliação dos principais grupos de silicatos formadores de rocha; manuais de mineralogia óptica
1956	Arthur F. Buddington, Princeton University	Estudos de petrologia quantitativa de diversos tipos de rochas e minérios
1957	Walter F. Hunt, University of Michigan	Mineralogia; editor durante 35 anos da revista *The American Mineralogist*
1958	Martin J. Buerger, Massachusetts Institute of Technology	Cristalografia estrutural; desenvolvimento de técnicas de raios X para um único cristal; manuais de cristalografia
1959	Felix L. Machatschki, University of Vienna	Arranjo atômico dos principais grupos de silicatos, substituição atômica; relação da estrutura cristalina com paragênese
1960	Thomas F. W. Barth, Oslo University	Petrologia e cristalografia por meio de raios X; relações petrogenéticas de rochas nas regiões da Noruega (p. ex., na região de Oslo) e na América do Norte
1961	Paul Ramdohr, University of Heidelberg	Microscopia de luz refletida; mineralogia e gênese de depósitos de minério; principais textos sobre mineralogia de minérios
1962	John W. Gruner, University of Minnesota	Cristalografia de raios X de argilominerais; mineralogia e petrologia de formações ferríferas; mineralizações de urânio
1963	John Frank Schairer, Geophysical Laboratory, Carnegie Institution	Estudos experimentais do equilíbrio de fase dos silicatos
1964	Clifford Frondel, Harvard University	Mineralogia estrutural; caracterização de diversos minerais novos; mineralogia do urânio e do tório; co-autor do *Sistema do Dana*
1965	Adolph Pabst, University of California Berkeley	Cristalografia por meio de raios X e estrutura dos minerais; avaliação do estado metamicto e das folhas de silicatos.
1966	Max H. Hey, British Museum (Natural History)	Química mineral das zeólitas, o grupo da clorita e meteoritos; autor do *Index of Mineral Species**; por muito tempo foi o editor da *Mineralogical Magazine*
1967	Linus Pauling, University of California, San Diego	Estruturas cristalinas e moleculares; química quântica; teoria de ligações químicas; autor do *The Nature of the Chemical Bond*; recebeu o Prêmio Nobel de Química em 1954 e o Prêmio Nobel da Paz em 1962
1968	Tei-ichi Ito, University of Tokyo	Cristalografia estrutural; polimorfismo; difração particulada de raios X
1969	Fritz Laves, Technische Hochscule, Zurich	Estrutura e paragênese de feldspatos; química cristalina de compostos metálicos
1970	George W. Brindley, Pennsylvania State	Cristalografia estrutural das camadas de silicatos; mineralogia de argilas; cristalografia
1971	J. D. H. Donnay, Johns Hopkins University	Óptica de cristais; relações entre morfologia e estrutura; geminação; autor do *Crystal Data*
1972	Elburt F. Osborn, Bureau of Mines, U.S. Department of Interior	Petrologia experimental em sistemas formadores de rochas; tendências de cristalização e diferenciação de magmas
1973	George Tunell, University of California, Santa Barbara	Investigações experimentais de minerais-minério oxidados; avaliações físico-químicas de processos formadores de minérios
1974	Ralph E. Grim, University of Illinois, Champaign-Urbana	Mineralogia de argilas; autor do *Clay Mineralogy and Applied Clay Mineralogy*
1975	O. Frank Tuttle, Stanford University	Petrologia experimental; desenvolvimento de equipamentos de pesquisa de processos hidrotermais; estudos experimentais sobre a origem do granito
1975	Michael Fleischer, U. S. Geological Survey	Geoquímica de elementos-traço; avaliação de novas espécies minerais; durante longo período coordenador da comissão internacional de novos minerais; por muito tempo editor da seção de mineralogia do *Chemical Abstracts*
1976	Carl W. Correns, University of Göttingen	Avaliação físico-química em sedimentologia; oceanografia química e física; mineralogia de sedimentos
1977	Raimond Castaing, University of Paris	Inventor da microssonda eletrônica e trabalho pioneiro sobre teoria da análise quantitativa; desenvolvimento da microssonda de feixe iônico
1978	James B. Thompson, Jr., Harvard University	Avaliação teórica de sistemas petrológicos; termodinâmica de sistemas; reações metamórficas em xistos pelíticos; química cristalina de anfibólios
1979	William H. Taylor, Cavendish Laboratory, University of Cambridge	Cristalografia estrutural; feições estruturais de feldspatos, zeólitas e aluminossilicatos
1980	D. S. Korzhinskii, Academy of Sciences, Moscow	Aplicação da termodinâmica química à petrologia; autor do *Physicochemical Basis for Analysis of the Paragenesis of Minerals* e do *Theory of Metassomatic Zoning*
1981	Robert M. Garrels, University of South Florida	Estudos teóricos sobre a formação de minérios; química termodinâmica de sistemas minerais; diagramas de fase para minerais de baixa temperatura; evolução química do oceano e da atmosfera; co-autor do *Solutions, Minerals and Equilibria*

* N. de R.T.: Em português, Índice das Espécies Minerais.

TABELA A1.1 Agraciados com o prêmio Medalha Roebling pela Sociedade de Mineralogia da América *(Continuação)*

Ano	Nome do agraciado e da instituição a qual pertence	Exemplos de contribuições notáveis à Mineralogia
1982	Joseph V. Smith, University of Chicago	Cristalografia estrutural de minerais formadores de rocha; zeólitas e feldspatos; mineralogia e petrologia lunar; autor do *Feldspars* (dois volumes)
1983	Hans P. Eugster, Johns Hopkins University	Equilíbrio sólido-fluido em sistemas hidrotermais; sedimentação química e química da água em atividade em lagos salgados
1984	Paul B. Barton, Jr., U.S. Geological Survey	Petrologia de minérios; a química e a física de processos formadores de minérios
1985	Francis J. Turner, University of California, Berkeley	na petrologia metamórfica
1986	Edwin Roedder, U.S. Geological Survey	Inclusões fluidas em minerais
1987	Gerald V. Gibbs, Virginia Polytechnic Institute and State University	Fundamentos matemáticos de cristalografia; aplicação da teoria orbital molecular para ligações químicas
1988	Julian R. Goldsmith, University of Chicago	Ordem-desordem em feldspatos; equilíbrio de fase de carbonatos; fracionamento de isótopos de oxigênio em minerais
1989	Helen D. Megaw, University of Cambridge	Estrutura cristalina de raios X em feldspatos; origem da ferroeletricidade em óxidos
1990	Sturges W. Bailey, University of Wisconsin	Estudos de química e estrutura cristalina de camadas de silicatos
1991	E-an Zen, U.S. Geological Survey	Aplicação de termodinâmica em petrologia; o regime de temperatura-pressão do cinturão apalachiano; termobarometria de rochas ígneas
1992	Hatten S. Yoder, Jr., Geophysical Laboratory, Carnegie Institution	Petrologia experimental e suas aplicações na paragênese mineral; estudo do papel da água no metamorfismo e a petrogênese de rochas ígneas; autor do *Generation of Basaltic Magma*
1993	Brian Mason, National Museum of Natural History (Smithsonian Institution)	Caracterização de uma ampla gama de minerais terrestres e meteoríticos; autor do *Principles of Geochemistry*, e do *Meteorites*; co-autor do *Mneralogy*
1994	William A. Bassett, Cornell University	Estudos experimentais na física de minerais de alta pressão utilizando celas de diamante desenvolvidas por ele
1995	William S. Fyfe, University of Western Ontario	Equilíbrio de fase experimental, química cristalina, geoquímica da água, espectrometria mineral, processos de alta temperatura e geoquímica ambiental
1996	Donald H. Lindsley, State University of New York at Stony Brook	Trabalhos experimentais e teóricos sobre as relações de fase em óxidos de Fe-Ti, piroxênios e olivinas; termometria, barometria e oxibarometria de tipos de rochas com esses minerais ferromagnesianos
1997	Ian S. E. Carmichael, University of California, Berkeley	Estudos de regiões vulcanogênicas do cinturão pacífico; história tectônica e vulcânica do Oeste do México; propriedades termodinâmicas dos líquidos silicosos
1998	C. Wayne Burnham, Pennsylvania State University	Avaliações experimentais e termodinâmicas do comportamento de voláteis em petrogênese ígnea
1999	Ikuo Kushiro, University of Tokyo	Estudos experimentais sobre a gênese de magmas basálticos e andesíticos e sobre as propriedades de magmas em pressões mais altas
2000	Robert C. Reynolds, Jr., Dartmouth College	Estudos de difração de raios X de argilominerais de camadas mistas e simulações por computador de padrões de difração de minerais desordenados
2001	Peter J. Wyllie, California Institute of Technology	Petrologia experimental sobre vários aspectos dos processos ígneos, produzindo uma ampla série de diagramas de fase que elucidaram diversos processos magmáticos
2002	Werner F. Schreyer, Ruhr-Universität, Bochum, Germany	Aplicação de mineralogia experimental aos problemas petrológicos; estudo de rochas metamórficas de ultra-alta pressão; síntese de novas fases minerais; minerais portadores de boro
2003	Charles T. Prewitt, Geophysical Laboratory, Carnegie Institute of Washington	Aplicação de radiação sincrotônica à cristalografia mineral; contribuições à química cristalina comparativa; pesquisa em física mineral de alta pressão e desenvolvimento de princípios para fases de alta pressão
2004	Frances R. (Joe) Boyd, Geophysical Laboratory, Carnegie Institute of Washington	Desenvolvimento de equipamentos (presão) experimentais para alta pressão e temperatura; sua aplicação para a estabilidade mineral; contribuições significativas para a petrologia do manto e evolução da litosfera continental
2005	Ho-kwang Mao, Geophysical Laboratory, Carnegie Institute of Washington	Mineralogia experimental, aplicação inovadora de experimentos de alta pressão e temperatura pra entender o manto e o núcleo da Terra
2006	W. Gary Ernst, Stanford University, California	Estudos experimentais da estabilidade de anfibólios; relação entre terrenos de xistos azuis ao metamorfismo de zonas de subducção; comparações globais de zonas de subducção e terrenos metamórficos de ultra-alta pressão

APÊNDICE

2 Desenvolvimento de Modelos para o Átomo

Este Apêndice fornece detalhes adicionais sobre o desenvolvimento teórico de modelos para o **átomo** hoje em uso, de modo a suplementar as informações tratadas no Capítulo 3.

O MODELO ATÔMICO DE BOHR

A primeira visão amplamente aceita de átomo foi desenvolvida, em 1913, pelo físico dinamarquês Niels Bohr. Esse modelo é baseado no experimento de que quando uma descarga elétrica passa através de um tubo contendo hidrogênio, uma luz é emitida e o espectro encontrado para essa luz consiste em diversas linhas bem definidas com valores de comprimento de onda (λ) específicos (Fig. A2.1). Quatro dessas linhas, na parte visível do espectro, podem ser vistas a olho nu, e, as outras, na região do ultravioleta, podem ser registradas em um filme fotográfico. Devido aos valores de comprimento de onda (λ) das linhas de luz emitidas serem específicos e característicos para cada elemento químico aquecido em alta temperatura, Niels Bohr concluiu que os elétrons dos elementos dispõem-se em diferentes níveis de energia a partir de distintas distâncias do núcleo. Ele postulou que quando um

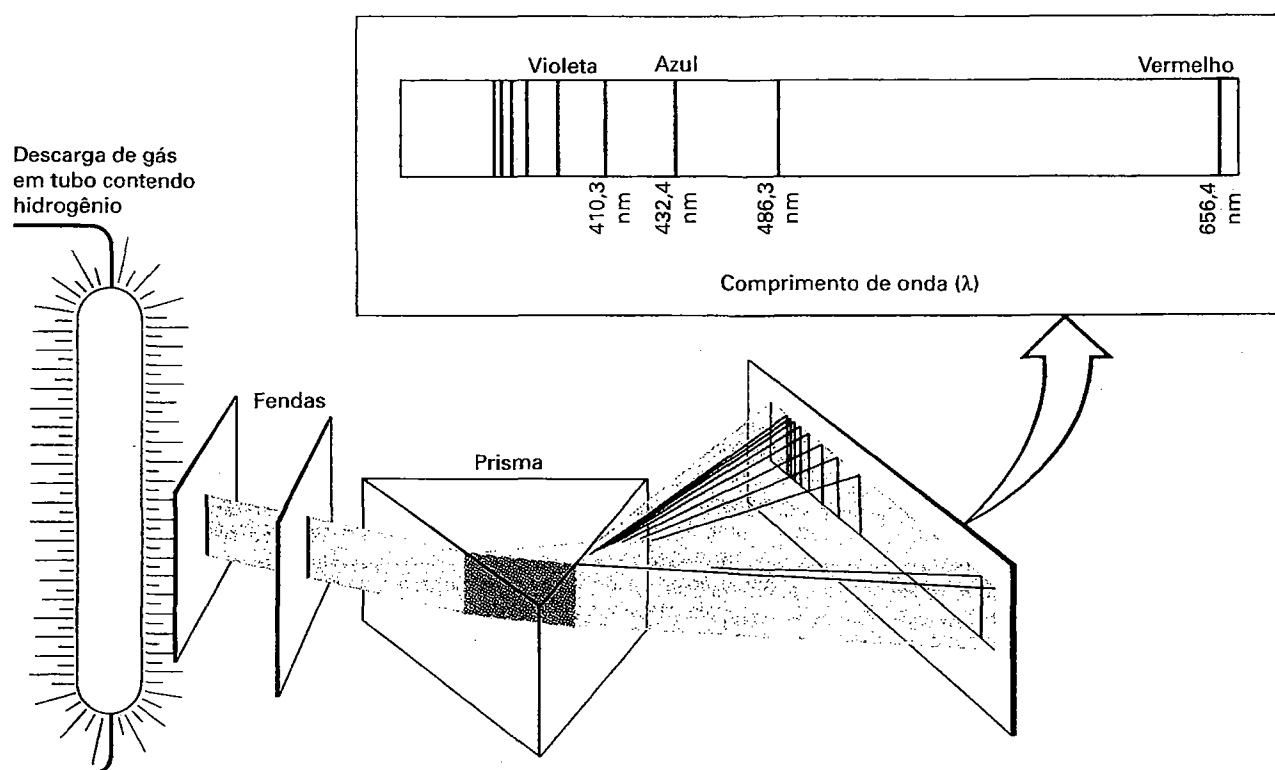



FIGURA A2.1 A linha do espectro do hidrogênio obtida pela refração através de um prisma de vidro. Os comprimentos de onda das linhas no espectro da luz visível são dados em nanômetros (nm). As linhas à esquerda desses comprimentos situam-se na região ultravioleta do espectro. Os diferentes intervalos de separação das linhas devem-se ao fato de que a energia da luz liberada dá-se somente em distintas quantidades, e que nenhuma energia existe entre elas (a partir de Brady, J.E., and G.E. Humiston. 1982. *General chemistry: Principles and structure,* 3rd ed. Wiley, New York; copyright © John Wiley & Sons; sob permissão).

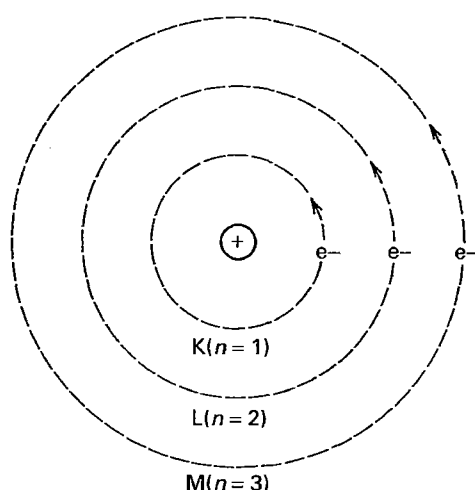



FIGURA A2.2 O modelo de átomo de Bohr. Os elétrons deslocam-se ao longo de órbitas específicas de níveis de energia fixos (conhecidos como camadas K, L, M, N, ..., com número quântico principal $n = 1, 2, 3, 4, ..., \infty$).

FIGURA A2.3 Representação esquemática dos níveis de energia dos elétrons (para $n = 1, 2, 3, 4, ..., \infty$) no modelo atômico de Bohr. As duas setas verticais que apontam "para cima" mostram dois exemplos de aumento do nível de energia de um elétron como resultado da absorção de energia; as setas posicionadas "para baixo" mostram três possibilidades de como a energia eletrônica é perdida em função da emissão de energia.

elétron absorve energia ele salta para níveis de energia mais altos, e quando perde energia, cai para níveis mais baixos (Fig. A2.2). Isso levou Niels Bohr a concluir que os elétrons ocorrem em níveis de energia discretos, ou *quantificados*. A energia da radiação emitida é proporcional ao comprimento de onda da radiação, de acordo com a equação de Einstein

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

onde E, é a energia, c é a velocidade da luz, λ é o comprimento de onda da radiação emitida, e h é uma constante de proporcionalidade conhecida como constante de Planck. Essa é uma constante universal da natureza que libera a energia de um *quantum* de radiação para a frequência do oscilador que a emite. Seu valor numérico é $6{,}62517 \times 10^{-27}$ erg.s. No modelo de átomo de Bohr, os elétrons são visualizados como se estivessem circundando um núcleo por meio de "órbitas" (como em um sistema planetário), ou níveis de energia, em distâncias fixas a partir do núcleo, dependendo de suas energias. Uma ilustração esquemática do átomo de hidrogênio baseada na teoria de Bohr é dada no Capítulo 3 (ver Fig. 3.1). No centro está o *núcleo*, o qual, exceto para o átomo de hidrogênio, é constituído de *prótons* e *nêutrons* (o núcleo de hidrogênio é composto por um único próton).

Para elementos químicos com mais elétrons do que uma unidade, estes são distribuídos em camadas designadas por n (p.ex., $n = 1$, $n = 2$, $n = 3$, etc.) e conhecido como *número quântico principal*. As camadas eletrônicas (ou órbitas) correspondentes são designadas por K, L, M, N, etc. (Fig. A2.3). Para esse modelo, Bohr estabeleceu uma equação para a energia do elétron, como sendo:

$$E = -A\frac{1}{n^2}$$

onde A é uma constante envolvendo a relação entre massa e carga do elétron e a constante de Planck, e n é o número quântico principal, que identifica a órbita eletrônica. Essa equação mostra que a energia de um elétron em uma dada órbita depende do valor de n. O maior valor absoluto de energia é representado por $n = 1$ porque ele resulta do maior valor possível na equação $1/n^2$. Devido ao sinal negativo da equação, essa é a menor energia (o maior número negativo), E (ver Fig. A2.3). Na Fig. A.3, a escala de energia (E) está expressa em unidades negativas, de acordo com a equação já mencionada. Embora isso possa parecer pouco usual, observe que a órbita do elétron representa níveis de energia com distintos intervalos de diferença de energia entre eles.

O MODELO ATÔMICO DE SCHRÖDINGER

Embora o modelo de elétrons circundando um núcleo em órbitas bem definidas (como o modelo de Bohr) tivesse grande aceitação, ele não explicava satisfatoriamente um número importante de fenômenos. Ele não era aplicável para a linha do espectro de átomos complexos (com número atômico maior do que o do hidrogênio). Linhas do espectro adicionais foram interpretadas como resultantes dos eixos dos *spins* (horário ou anti-horário) dos elétrons, os quais não eram explicados pelo modelo de Bohr. Além disso, um único número quântico, n, não explicava as possíveis órbitas elípticas dos elétrons. Ele também não oferecia nenhum enten-

dimento básico para a quantização de energia entre vários níveis orbitais, bem como fracassou ao explicar por que um elétron orbital não irradiava energia.

Em 1923, o físico francês Louis-Victor de Broglie demonstrou que os elétrons, em vez de se comportarem como partículas cuja posição pode ser determinada no espaço (como previsto no modelo de Bohr), tinha propriedades idênticas àquelas das ondas. O comprimento de onda (λ) de uma partícula com massa m e velocidade v é expressa como

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

onde h é a constante de Planck.

Como os elétrons apresentam propriedades como as das ondas, torna-se impossível visualizá-los como se estivessem em um determinado lugar num dado tempo. Essa noção, conhecida como o *princípio da incerteza*, foi introduzida pelo cientista alemão Werner Heisenberg. Tal postulado implica que a noção de um elétron em torno de um núcleo de um átomo não pode ser satisfatoriamente descrita em termos de órbitas, sejam circulares ou elípticas.

Em 1926, todos os avanços já mencionados foram incorporados em um novo modelo atômico por Erwin Schrödinger, tendo sido expresso como uma equação de onda. Nessa equação, os elétrons são descritos pelas funções de ondas, e o modelo teórico é encontrado nas propriedades quânticas de energia, isto é, a teoria da *mecânica quântica*. A equação de Schrödinger relaciona a probabilidade de encontrar-se um elétron em um dado tempo, em um determinado local, para a massa e energia potencial de uma partícula nesse tempo e lugar.

Uma forma da equação de Schrödinger é a seguinte:

$$\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - V)\Psi = 0$$

onde Ψ é uma função de onda em termos de três coordenadas de direção axiais (x, y, z), m é a massa do elétron, E é a energia total do elétron, V é a energia potencial do elétron em algum ponto determinado e h é a constante de Planck.

A equação de Schrödinger também é referida como segue:

$$\nabla^2\Psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - V)\Psi = 0$$

onde o símbolo ∇^2 é um operador diferencial com

$$\nabla^2\Psi = \frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2}$$

A única contribuição da equação de Schrödinger é a sua representação das observações físicas em um modo que ainda não havia sido possível em modelos desenvolvidos anteriormente. A função Ψ (x, y, z), que ocorre em uma equação de ondas, descreve o comportamento de um elétron. O quadrado dessa função Ψ^2 (x, y, z) define uma região no espaço (x, y, z) onde o elétron pode ser encontrado com uma certa probabilidade. Isso é mostrado esquematicamente na Fig. A2.4. Essa figura pode ser considerada a imagem final de milhões de fotografias superpostas da posição de um elétron no espaço tridimensional, definido pelas direções axiais x, y e z. Com o elétron em rápido movimento, a fotografia composta final produziria um arranjo de pontos (como uma nuvem) com regiões de espaçamento mais denso ou aberto. As regiões densas seriam aquelas de alta probabilidade de encontrar-se um elétron, e aquelas de densidade baixa representariam uma probabilidade menor para tanto. A teoria da onda, entretanto, descreve o movimento do elétron somente em termos da probabilidade de encontrá-lo dentro de uma pequena unidade de volume. Ela não descreve o movimento dos elétrons em órbitas simples e bem definidas.

FIGURA A2.4 Ilustração esquemática da distribuição da densidade de probabilidade eletrônica (Ψ^2) de um elétron em torno de um núcleo (uma nuvem de elétrons). Os pontos não mostram a localização de um elétron, mas somente a probabilidade de encontrá-lo nesse local. Quanto maior a densidade de pontos, tanto maior a probabilidade de encontrar um elétron naquela região.

O comportamento do elétron sumarizado pela equação de onda de Schrödinger pode ser comparado às vibrações de uma corda tensionada entre dois pontos fixos. Na Figura A2.5a, a corda vibra de modo simples, isto é, entre dois pontos que fixam suas pontas. Na Figura A2.5b, a corda contorce-se com o padrão de uma onda senoidal, com um ponto central onde não há deslocamento. Os pontos de não deslocamento são conhecidos como *nós*. A Figura A2.5c mostra uma corda vibrando entre dois nós que fixam suas pontas e mais dois localizados na primeira e na segunda terça parte do comprimento da corda. Cada uma dessas diferentes vibrações pode ser definida por uma audiofrequência fundamental, *audio v* (onde *audio* $v = v/\lambda$; v = velocidade do som; λ = comprimento de onda da corda) e um número quântico principal, n. No exemplo unidimensional de uma corda, o número quântico, n, fornece o número de meios comprimentos de onda das vibrações, e $(n = 1)$ é o número de nós (incluindo os nós nas extremidades da corda). No caso de uma onda eletrônica tridimensional, os nós podem formar-se ao longo de cada uma das três direções axiais.

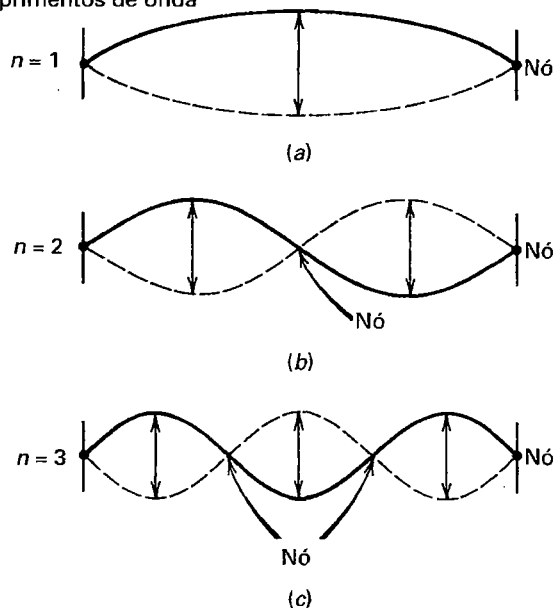



FIGURA A2.5 Relação entre o número quântico principal n e o número de meios comprimentos de onda em uma onda padrão. Nas soluções da equação de onda, os nós representam regiões sem densidade de elétrons (ver Fig. A2.4). As funções de ondas que descrevem os movimentos de um elétron são conhecidas como "orbitais", para distingui-las das "órbitas" do modelo atômico de Bohr.

Para especificar completamente a posição de um elétron no espaço tridimensional, *três números quânticos* são necessários:

1. o *número quântico principal*, n
2. o *número quântico azimutal* (ou *número quântico da forma orbital*), l
3. o *número quântico magnético*, m

Esses três números quânticos resultam da solução da equação de ondas de Schrödinger e representam parâmetros específicos na formulação matemática de Ψ. Esses números quânticos são discutidos, em detalhe, no Capítulo 3 e formam a base para a visão de átomo atual.

APÊNDICE

3 Distribuição de Formas em 32 Grupos Pontuais, Arranjados pelo Sistema Cristalino

Os grupos pontuais mostrados em negrito são discutidos, em detalhe, no Capítulo 9. (Tabelas de Buerger, M.J. 1956. *Elementary crystallography*. Wiley, New York.).

TABELA A3.1 Formas dos sistemas triclínico, monoclínico e ortorrômbico

Número de faces	Nome da forma	Grupos pontuais (classe cristalina)								Forma exclusiva para
		1	**$\bar{1}$**	2	*m*	**2/*m***	222	***mm*2**	**2/*m*2/*m*2/*m***	
1	Pédio	+		+	+			+		
2	Pinacoide		+	+	+	+	+	+	+	
2	Domo }			+	+			+		
2	Esfenoide }									
4	Prisma					+	+	+	+	
4	Disfenoide						+			222
4	Pirâmide							+		*mm*2
8	Bipirâmide								+	2/*m*2/*m*2/*m*

TABELA A3.2 Formas do sistema tetragonal

Número de faces	Nome da forma	Grupos pontuais (classe cristalina)							Forma exclusiva para
		4	$\bar{4}$	**4/*m***	422	4*mm*	**$\bar{4}$2*m***	**4/*m*2/*m*2/*m***	
1	Pédio	+				+			
2	Pinacoide		+	+	+		+	+	
4	Prisma tetragonal	+	+	+	+	+	+	+	
4	Pirâmide tetragonal	+				+			
4	Disfenoide tetragonal		+				+		
8	Prisma ditetragonal				+	+	+	+	
8	Bipirâmide tetragonal			+	+		+	+	
8	Trapezoedro tetragonal				+				422
8	Escalenoedro tetragonal						+		$\bar{4}$2*m*
8	Pirâmide ditetragonal					+			4*mm*
16	Bipirâmide tetragonal							+	4/*m*2/*m*2/*m*

TABELA A3.3 Formas do sistema hexagonal

Número		Grupos pontuais (classe cristalina)												Forma
de faces	**Nome da forma**	**3**	**$\bar{3}$**	**32**	**3*m***	**$\bar{3}$2/*m***	**6**	**$\bar{6}$**	**6/*m***	**622**	**6*mm***	**$\bar{6}$*m*2**	**6/*m*2/*m*2/*m***	**exclusiva para**
1	Pédio	+			+		+				+			
2	Pinacoide		+	+		+		+	+	+		+	+	
3	Prisma trigonal	+		+	+			+				+		
3	Pirâmide trigonal	+			+									
6	Prisma ditrigonal			+	+							+		
6	Prisma hexagonal		+	+	+	+	+		+	+	+	+	+	
6	Bipirâmide trigonal			+				+				+		
6	Romboedro		+	+		+								
6	Trapezoedro trigonal			+										
6	Pirâmide ditetragonal				+									32
6	Pirâmide hexagonal				+		+				+			3*m*
12	Bipirâmide hexagonal					+			+	+		+	+	
12	Escalenoedro hexagonal					+							+	
12	Prisma dihexagonal					+				+	+			$\bar{3}$2/*m*
12	Bipirâmide ditrigonal											+		
12	Trapezoedro hexagonal									+				$\bar{6}$/*m*2
12	Pirâmide dihexagonal										+			6*mm*
24	Bipirâmide dihexagonal												+	6/*m*2/*m*2/*m*

TABELA A3.4 Formas do sistema isométrico

Número		Grupos pontuais (classe cristalina)					Forma
de faces	**Nome da forma**	**23**	**432**	**2/*m*$\bar{3}$**	**$\bar{4}$3*m***	**4/*m*$\bar{3}$2/*m***	**exclusiva para**
4	Tetraedro	+			+		
6	Cubo	+	+	+	+	+	
8	Octaedro		+	+		+	
12	Dodecaedro	+	+	+	+	+	
	Piritoedro	+		r			
	Tristetraedro	+			+		
	Dodecaedro deltoide	+			+		
	Tetartoide	+					23
24	Tetrahexaedro		+		+	+	
	Trapezoedro		+	+		+	
	Trisoctaedro		+	+		+	
	Hexatetraedro				+		$\bar{4}$3*m*
	Diploide			+			2/*m*$\bar{3}$
	Giroide		+				432
48	Hexaoctaedro					+	4/*m*$\bar{3}$2/*m*

APÊNDICE

4 Grupos Espaciais como Expressão da Morfologia e da Estrutura

Um entendimento mais claro a respeito do significado de grupos espaciais pode ser alcançado a partir das correlações entre simetria de grupo pontual (sendo baseado na morfologia), estrutura interna e o resultante simbolismo do grupo espacial. Um grupo pontual é um resíduo da translação livre de um grupo espacial isógono. Uma estrutura cristalina que pode conter eixos helicoidais e/ou planos de deslizamento exibirá uma morfologia que reflete somente os eixos de rotação e/ou especulares. As relações angulares entre as faces de um cristal não são afetadas pela natureza translacional de eixos e planos presentes internamente. Eixos helicoidais e planos de deslizamento causam deslocamentos na estrutura, mas estes são tão ínfimos (2 a 5 Å) que não podem ser observados morfologicamente e estão, entretanto, ausentes na notação da simetria do grupo pontual.

O modo que fornece mais informações na avaliação da estrutura interna é aquele que se utiliza do estudo visual e da inspeção de modelos tridimensionais da estrutura. (Várias vistas da estrutura dos cristais e seus elementos do grupo espacial são dadas no módulo III do CD-ROM sob o título "3-dimensional Order: Space Group Elements in Structures".) Entretanto, as Figs. A4.1, A4.3 e A4.3 estão restringidas a representações bidimensionais de arranjos tridimensionais.

DIOPSÍDIO (EXEMPLO MONOCLÍNICO)

A Figura A4.1 mostra a correlação entre a simetria deduzida a partir da morfologia do diopsídio, $CaMgSi_2O_6$ (um membro da série do clinopiroxênio) e sua estrutura interna bem como o grupo espacial derivado. O diopsídio (ver Fig. A4.1a) tem simetria do grupo pontual $2/m$ (projetada na Fig. A4.1b), e o mais simples retículo possível e compatível com o grupo pontual de simetria $2/m$ é P (de primitivo, como mostrado na Fig. A4.1c). Com o intuito de alcançar a escolha correta (não necessariamente a mais simples) de um tipo de retículo (e de uma cela unitária), e referir a estrutura atômica do diopsídio (e clinopiroxênios similares) para identificar algumas unidades repetitivas básicas, foram ilustradas (Figs. A4.1d, e) uma seção transversal e uma vista frontal de cadeias tetraédricas-octaédricas-tetraédricas (*t-o-t*) paralelas ao eixo *c* (ver a seção sobre o grupo do piroxênio no Capítulo 18). Essas unidades estruturais (*t-o-t*) estão repetidas em um padrão centrado como ilustrado na vista em planta da Fig. A4.1d Em três dimensões, isso é compatível com um retículo monoclínico centrado em *c* (*C*). As localizações de eixos de rotação binários (paralelos ao eixo *b*) e intercalados por eixos helicoidais binários (o resultado da centralização) também estão ilustradas. A seção vertical mostrada na Fig. A4.1e indica a presença de um componente de deslizamento de $c/2$ na cadeia tetraédrica. Isso é expresso por *c*, no símbolo $C2/c$ do grupo espacial, em vez de *m*, como ocorre na notação $2/m$ no grupo pontual. As localizações desses planos de deslizamento estão mostradas na vista em planta da estrutura do piroxênio (Fig. A4.1d) e estão assinaladas pela letra *g*. Intercalados, de modo equidistante entre esses planos de deslizamentos, encontram-se planos de deslizamento adicionais que resultam da centralização da escolha da cela unitária. O retículo tridimensional que é apropriado para a estrutura do diopsídio é monoclínico e *C*-centrado (Fig. A4.1f). Com o propósito de conferir clareza, o desenho mostra somente alguns dos elementos de simetria presentes; deslizamentos adicionais, rotação binária, e eixos helicoidais poderiam estar presentes em localizações equivalentes àquelas mostradas na Fig. A4.1c. Na Fig. A4.1g, a representação do grupo espacial convencional é dada por $C2/c$. Essa discussão omitiu a localização de várias posições de simetria de inversão(centros de simetria). É convencionado escolher-se a localização da origem de um grupo espacial em tal centro de simetria. Entretanto, a rotação binária e os eixos helicoidais ocorrem a $+1/4c$ na Fig. A41g; os centros, nas posições assinaladas, ficam $1/4c$ abaixo dos eixos de simetria.

BERILO (EXEMPLO HEXAGONAL)

A correlação entre a simetria do grupo pontual, estrutura e grupo espacial resultante para o berilo hexagonal, $Be_3Al_2Si_6O_{18}$, é mostrado em Fig. A4.2. Devido a sua forma hexagonal, aparente em sua morfologia externa (Figs. A4.2a, b) e sua estrutura interna (Figs. A4.2c, d), a escolha do tipo de retículo para esse mineral deve ser hexagonal. A projeção horizontal em (0001) (Fig. A4.2c) mostra o anel senário individual Si_6O_{18}. Se os centros desses anéis são escolhidos como as posições para possíveis nós reticulares a forma rômbica do retículo torna-se óbvia (uma escolha de um retículo hexagonal primitivo,como no *P* do símbolo do grupo espacial). A

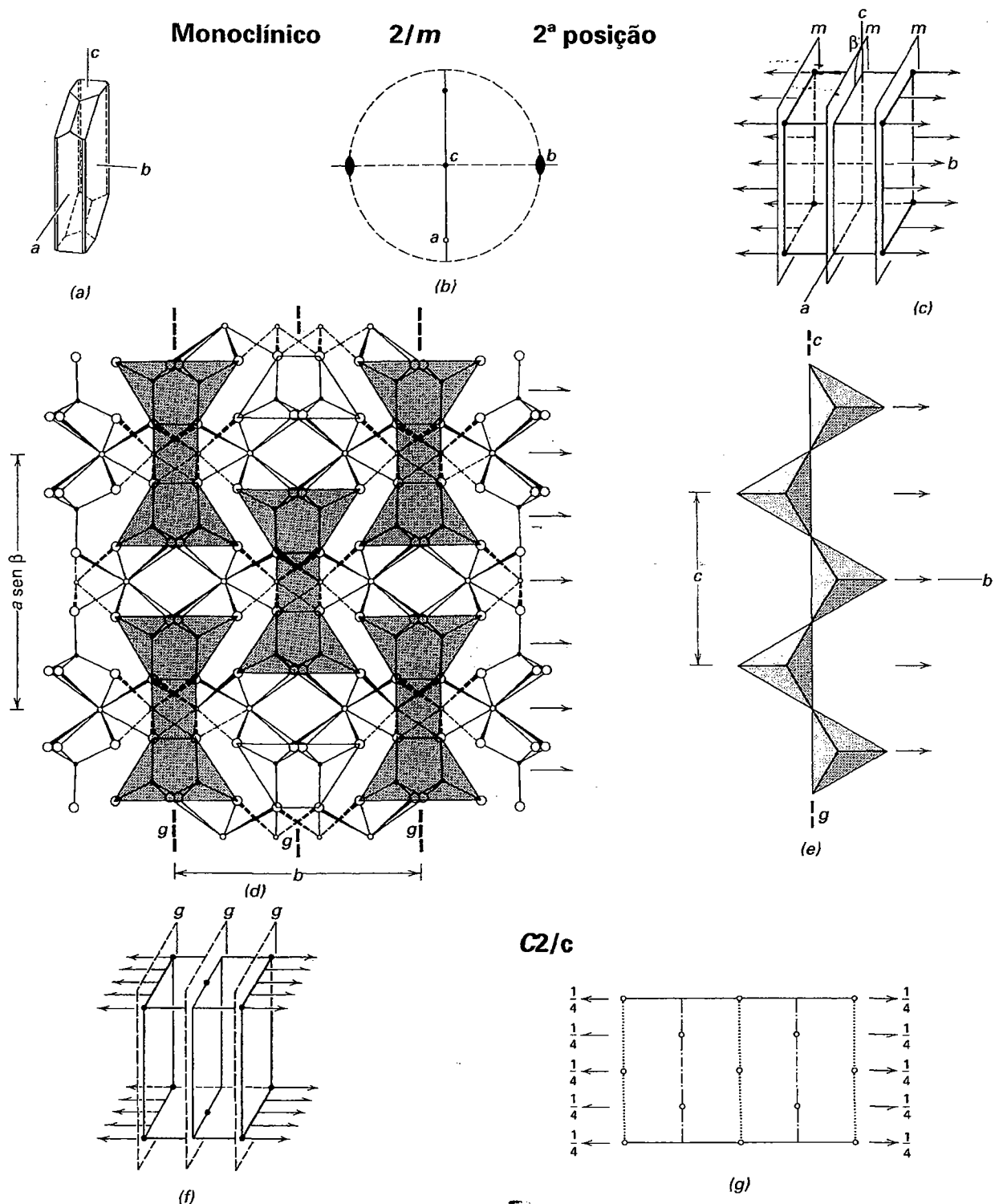



FIGURA A4.1 Relações de simetria do grupo pontual com a representação do grupo espacial do diopsídio, um membro do *grupo dos clinopiroxênios*. (a) Cristal de diopsídio. (b) Estereograma mostrando a simetria *2/m*. (c) Esquema de um possível retículo primitivo e monoclínico compatível com 2/*m*. As localizações de eixos binários e espelhos, também estão assinaladas. (d) Uma vista da estrutura do clinopiroxênio ao longo do eixo *c*. (redesenhado a partir de Cameron, M., and J.J. Papike. 1980. Crystal chemistry of pyroxenes. *Reviews in Mineralogy* 7.) O foco central da cela está destacado pela distribuição de unidades escurecidas ao longo da estrutura. Os eixos de rotação e helicoidais paralelos a *b* estão indicados, bem como os planos de deslizamento (marcados com a letra *g*). (e) A localização dos planos verticais de deslizamento, com um componente *c/2*, em uma cadeia idealizada de piroxênio tetraédrico. (f) Um esquema de um retículo monoclínico centrado, derivado a partir da informação estrutural das partes (d) e (e). Por simplicidade, somente alguns eixos de rotação, eixos helicoidais e planos de deslizamento foram mostrados. (g) Uma ilustração do grupo espacial *C2/c* do diopsídio.

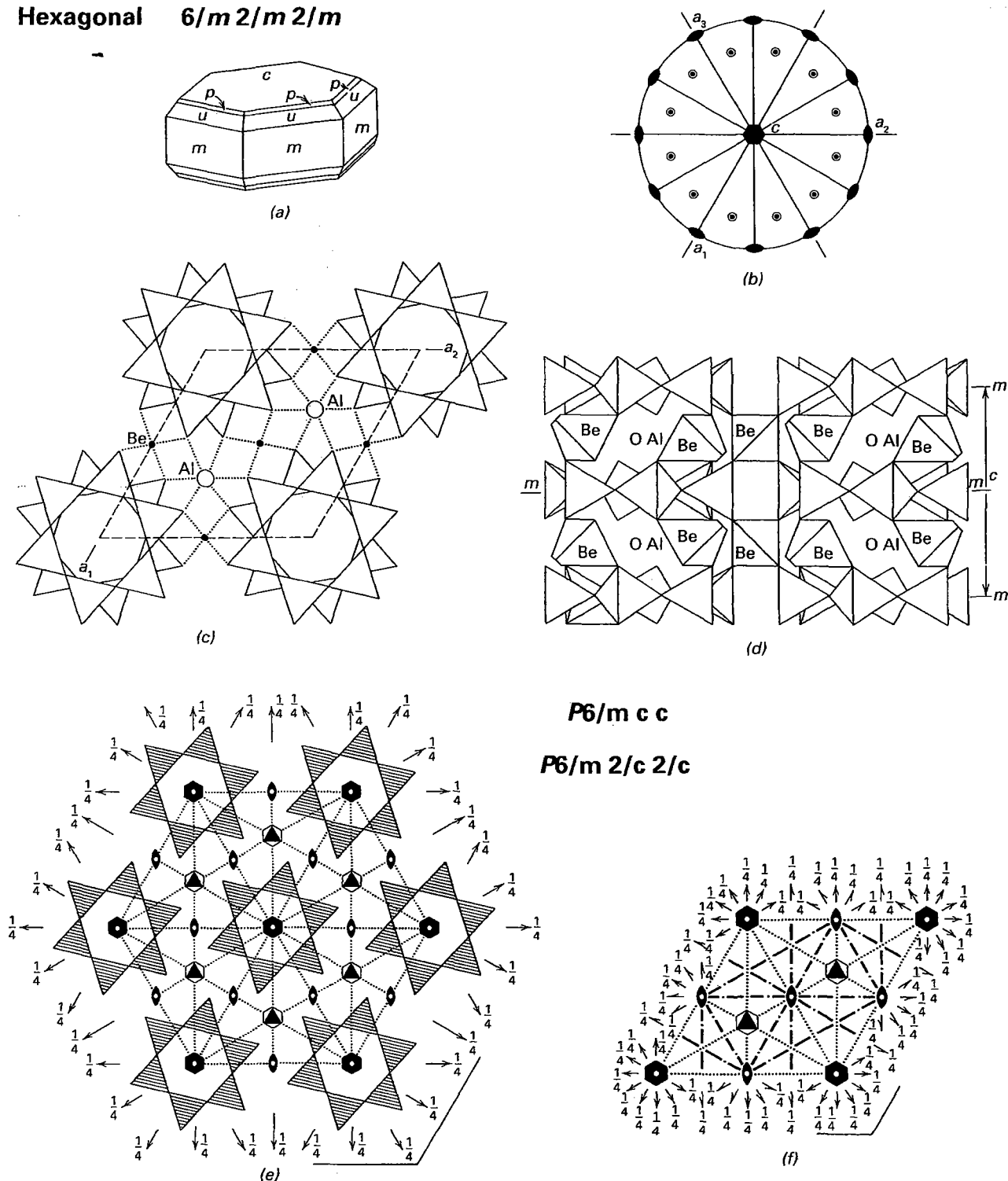



FIGURA A4.2 Relações de simetria do grupo pontual e da representação do grupo espacial para o berilo. (a) Um cristal de berilo aplainado em (0001), típico do berilo rico em césio. (b) Um estereograma da simetria do grupo pontual $6/m2/m2/m$ refletida pela morfologia. (c) A mesma estrutura do berilo projetada em (0001). Uma cela unitária é mostrada pelas linhas tracejadas. (d) Uma seção vertical ao longo da estrutura do berilo. (e) Uma projeção de alguns elementos estruturais do berilo e suas mútuas relações como mostrado pela presença de alguns elementos de simetria. (De Shubnikov, A.V., and V.A. Koptsik. 1974. *Symmetry in science and art.* Plenum Press, New York.) (f) A representação convencional do grupo espacial $P6/m2/c2/c$, a qual é compatível com a estrutura do berilo.

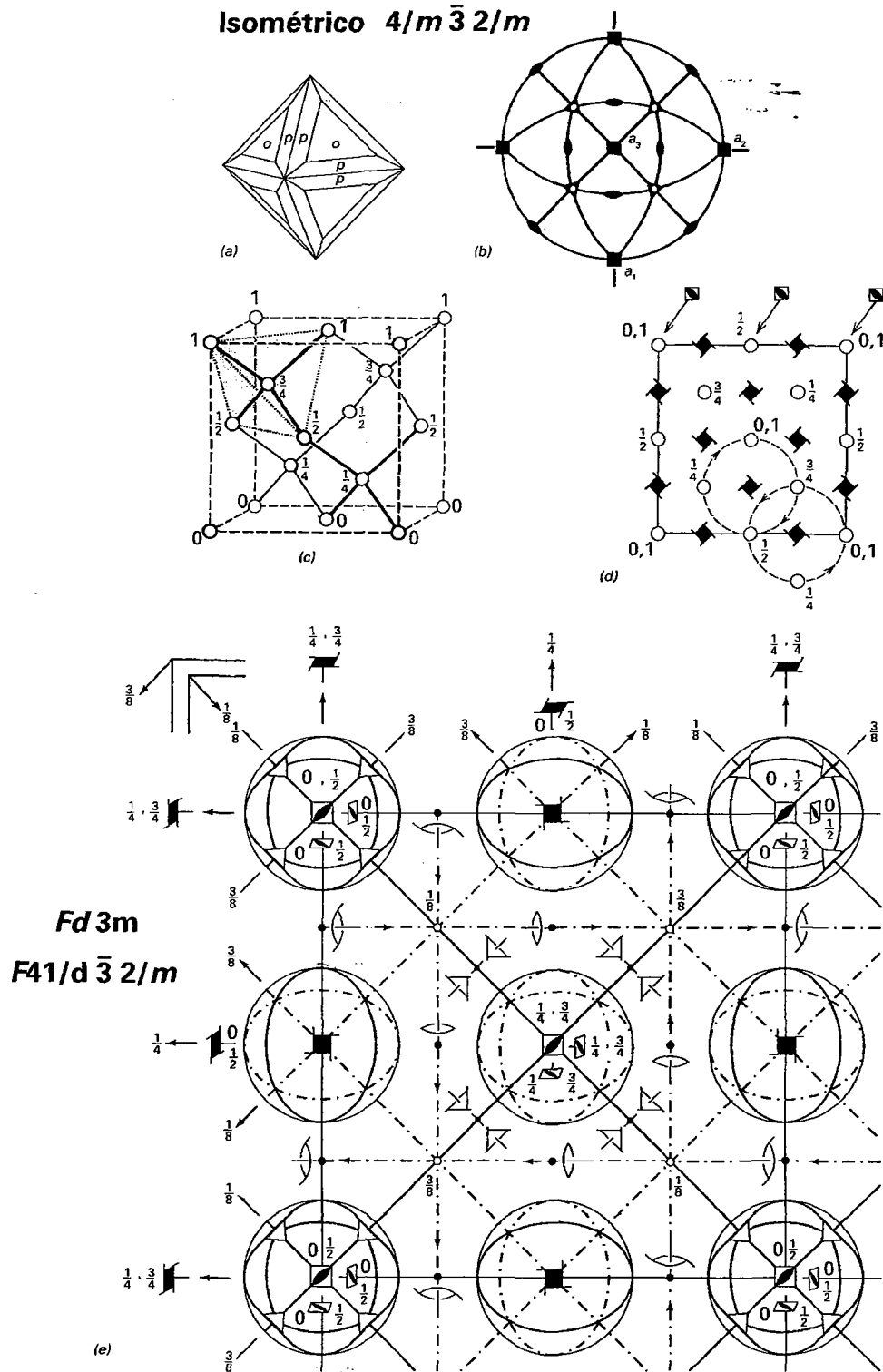



FIGURA A4.3 Relações de simetria do grupo pontual com a representação do grupo espacial para o diamante. (a) Um cristal de diamante mostrando um octaedro (*o*) modificado por um trisoctaedro (*p*). (b) Um estereograma da simetria do grupo pontual $4/m\bar{3}2/m$ compatível com a morfologia mostrada em (a). (c) Um esquema de uma cela unitária da estrutura do diamante. (d) Uma projeção da estrutura do diamante em (c) sobre uma face cúbica horizontal. Os átomos de carbono estão relacionados mutuamente pelo eixo helicoidal quaternário do lado oposto (4_1 e 4_3). *Eixos de rotoinversão quaternários estão coincidentes com as posições de cada átomo de carbono. (e) Somente três estão mostrados* pelo símbolo gráfico (◪) de modo a não sobrecarregar o diagrama. (e) A representação convencional do grupo espacial $F4_1/d\bar{3}2/m$, a qual é compatível com a estrutura do diamante. (Do *International tables for Crystallography*. 1983. Vol. A.)

simetria senária em relação aos centros dos anéis é também aparente. Em uma seção transversal vertical da estrutura (Fig. A4.2d), a localização de espelhos horizontais passando pelos centros dos aneis é clara (o hexágono delineado a partir desses anéis e os espelhos horizontais que os atravessam explicam o *6/m* no símbolo do grupo espacial). O berilo e o alumínio fornecem ligações cruzadas entre os aneis de Si_6O_{18}; o berilo está na coordenação tetraédrica (quaternária) e o alumínio, na octaédrica (senária). Os íons de berilo ocupam posições onde três direções dos eixos de rotação binários se interceptam (222) e, os íons de alumínio, onde os eixos triaxiais verticais se interceptam com os eixos horizontais binários (32). Essas localizações simétricas são superpostas sobre a seção horizontal ao longo da estrutura do berilo na Fig. A4.2e. (Por questões de clareza, nem todos os possíveis elementos de simetria foram mostrados nessa representação.) A localização do espelho horizontal (perpendicular ao eixo *c*) é indicada pelo vértice de 120° formado pelas linhas situadas no bordo inferior direito da figura. Os diversos eixos de rotação binários estão localizados em +1/4*c*. Os anéis senários acima e abaixo não possuem orientação equivalente (Fig. A4.2d) porque cada um está rotado de 30° em relação aos demais. Essas rotações entre anéis intercalados (ao longo da direção *c*) são o resultado das reflexões dos planos de deslizamento vertical (marcados como *cs* no símbolo de grupo espacial). A representação convencional resultante, *P6/mcc*, a qual reflete a estrutura do berilo, é mostrada na Fig. A4.2f. O losango reflete a forma que resulta quando os centros dos quatro aneis hexagonais estão conectados (Fig. A4.2c).

DIAMANTE (EXEMPLO ISOMÉTRICO)

A última ilustração correlacionando o grupo pontual, o grupo espacial e a estrutura interna é a do diamante, C. Diamantes cristalizam no grupo mais simétrico ($4/m\bar{3}2/m$) do sistema isométrico, e os cristais são usualmente octaédricos (Fig. A4.3a), mas podem ser cúbicos ou dodecaédricos. A estrutura do diamante consiste de átomos de carbono em coordenação tetraédrica com 4 carbonos vizinhos mais próximos (ver a parte superior esquerda da cela unitária da Fig. A4.3c). A cela unitária do diamante é baseada em um retículo cúbico (Fig. A4.3c). Um olhar mais minucioso na distribuição dos átomos de carbono na cela unitária revela que cada uma das faces do cubo contém um átomo de carbono em seu centro (além do átomo de carbono presente em todos os vértices). Essa distribuição de nós em "faces-centradas-por-todos-os-lados" no retículo é representada por *F* na notação do grupo espacial. Quando essa mesma cela unitária é projetada sobre a face horizontal inferior do cubo, resulta no desenho da Fig. A4.3d. Essa projeção revela a presença, em posições eqüidistantes entre os átomos de carbono (ou dos átomos de carbono projetados), de dois tipos de eixos helicoidais quaternários. Esses dois tipos de eixos helicoidais enantiomorfos (4_1 e 4_3) estão indicados por setas alternadas e são paralelos aos eixos de rotação quaternários na notação do grupo pontual. Os caminhos espirais para as duas rotações helicoidais são mostrados por uma sequência de frações crescentes. A simetria próxima a cada átomo de carbono é $\bar{4}3m$, devido à coordenação octaédrica. Uma projeção dos elementos de simetria no grupo espacial do diamante é mostrada na Fig. A4.3e. Além dos eixos 4_1 e 4_3, foram registrados eixos de rotoinversão quaternários (◪) interespaçados com as rotações helicoidais. Os centros de simetria (círculos pequenos com frações, como 1/8 e 3/8) são registrados. Os planos de deslizamento do diamante (*d*) (mostrados pelas linhas representadas por traço-e-ponto com setas) são paralelos às faces do cubo da cela unitária. Esses planos estão inclinados em relação ao plano da figura porque eles têm componentes de translação do tipo $b/4 + c/4$, $a/4 + c/4$. Planos de espelho verticais (e planos de deslizamento intercalados) ocorrem em direções diagonais.

Índice dos Minerais

Neste *Índice*, o nome dos minerais é seguido pelas informações mais procuradas: composição, sistema cristalino (Sist. Crist.), densidade relativa (**d**), dureza (**D**) e índice de refração (*n*). Para cristais uniaxiais, estabelece-se $n = \omega$, e, para biaxiais, $n = \beta$. O índice de refração é dado como um valor único quando o intervalo de variação não é, comumente, maior do que ±0,01. O item *Observações* inclui clivagem (Cl) e outras propriedades comuns. Os nomes dos minerais grafados em **negrito** (p.ex., **Arsenopirita**) indicam que sua descrição completa encontrase nos capítulos de sistemática mineral (Capítulos 15 a 19) e aqueles grafados normalmente (p.e., Arfvedsonita) encontram-se tratados com brevidade ou apenas foram mencionados no texto, cuja página está ao lado do nome do mineral na primeira coluna*.

* N. de R.T.: Adotou-se em português as designações ortograficamente mais corretas possíveis. Segundo o *Dicionário Houaiss*, os termos derivados de nomes próprios estrangeiros com grafias estranhas ao português devem preservar as características da grafia original. Fizemos menção de sinônimos e outras grafias menos preferíveis em notas de rodapé. Além disso, algumas traduções são livres por não terem correspondentes em português.

Nome, página	Composição	Sist. Crist.	d	D	n	Observações
A						
Acadialita, 579-580						Ver cabazita
Acantita, 376-377	Ag_2S	Mon, Iso	7,3	$2-2\frac{1}{2}$	—	Ag_2S de baixa temperatura
Acmita, 539-540						Ver egirina
Acroíta, 532-533						Turmalina incolor
Actinolita, 544, 546	$Ca_2(Mg,Fe)_5Si_8O_{22}(OH)_2$	Mon	3,1–3,3	5-6	1,64	Um anfibólio verde
Adulária[1], 570, 572	$KAlSi_3O_8$	Mon				Um feldspato potássico, incolor, translúcido
Afrizita[2], 533-534						Turmalina de alumínio, ferro e sódio
Agalmatolito[3], 554-555						Talco compacto substituto do jade gemológico
Ágata, 566-567						Estampas concêntricas de calcedônia
Ágata–musgo[4], 566-567						Ágata com padrões do tipo musgo
Água-marinha, 530-532						Berilo azul-esverdeado gemológico
Alabandita, 380, 382, 408-410	MnS	Iso	4,0	$3\frac{1}{2}-4$	—	Preto
Alabastro, 450-451						Ver gipsita
Albita, 571	$NaAlSi_3O_8(An_0\text{-}An_{10})$	Tric	2,62	6	1,53	Membro sódico final da série dos plagioclásios
Alexandrita, 415-416						Crisoberilo gemológico
Allanita[5], 487	$(Ca,Ce)_3(Fe^{+2},Fe^{+3})Al_2O\text{-}(SiO_4)(Si_2O_7)(OH)$	Mon	3,5–4,2	$5\frac{1}{2}-6$	1,70–1,81	Preto-acastanhado, brilho resinoso
Almandina[6], 518	$Fe_3Al_2Si_3O_{12}$	Iso	4,32	7	1,83	Uma granada, vermelho-purpúreo
Altaíta, 380, 382	PbTe	Iso	8,16	3	—	Branco do estanho
Alunita[7], 452-453	$KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$	Hex	2,6–2,8	4	1,57	Usualmente maciço
Amálgama, 368-369	Ag-Hg					Ver prata
Amazonita, 569-570						Microclínio verde
Ambligonita, 459-460	$LiAlFPO_4$	Tric	3,0–3,1	6	1,60	Massas suscetíveis de clivagem
Ametista, 564-565	SiO_2					Quartzo purpúreo
Amosita, 544, 546						Cummingtonita asbestiforme; "asbestos acastanhados"
Analcima[8], 589	$NaAlSi_2O_6{\cdot}H_2O$	Iso	2,27	$5-5\frac{1}{2}$	1,48–1,49	Geralmente em trapezoedros
Anatásio[9], 407	TiO_2	Tet	3,9	$5\frac{1}{2}-6$	2,6	Brilho adamantino
Anauxita[10], 551-552		Mon	2,6	2	1,56	Caulinita rica em silício
Andaluzita, 521	Al_2SiO_5	Ort	3,16–3,20	$7\frac{1}{2}$	1,64	Seção transversal quadrada

[1] N. de R. T.: Também chamado de *pedra-da-lua, murchisonita.*
[2] N. de R. T.: Sinônimo de schorlita.
[3] N. de R. T.: Sinônimo de *pagodito, lardito, terra-de-imagens.*
[4] N. de R. T.: Conhecido também como ágata-indiana, mokhaíta, pedra-de-moca, seixo-de-moca.
[5] N. de R. T.: Sinônimo de *ortita*. Também grafada na forma não preferível *alanita.*
[6] N. de R. T.: Sinônimo de *almandita, granada-indiana, granada-siberiana.*
[7] N. de R. T.: Forma contraída da denominação *aluminilita.*
[8] N. de R. T.: Também chamado de *analcita.*
[9] N. de R. T.: Sinônimo de *cericória, hidrotitanita, octaedrita, xantitânio, xantotitânio.*
[10] N. de R. T.: Sinônimo de *cimolita, ionita.*

Nome, página	Composição	Sist. Crist.	d	D	n	Observações
Andesina, 574-575	$Ab_{70}An_{30}$-$Ab_{50}An_{50}$	Tric	2,69	6	1,55	Feldspato plagioclásio
Andradita, 518	$Ca_3Fe_2Si_3O_{12}$	Iso	3,86	7	1,89	Uma granada
Anfibólio, 543-544						Um grupo de minerais
Anglesita, 419-420	$PbSO_4$	Ort	6,2–6,4	3	1,88	Cliv. {001} {210}
Anidrita, 449-450	$CaSO_4$	Ort	2,89–2,98	$3\text{–}3\frac{1}{2}$	1,58	Cliv. {010} {100} {001}
Ankerita[1], 440-441	$CaFe(CO_3)_2$	Hex	2,95–3	$3\frac{1}{2}$	1,70–1,75	Cliv. $\{10\bar{1}1\}$
Annabergita[2], 459-460	$Ni_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$	Mon	3,0	$2\frac{1}{2}\text{–}3$	1,68	Flor de níquel; verde
Anortita, 571	$CaAl_2Si_2O_8(An_{90}$-$An_{100})$	Tric	2,76	6	1,58	Membro de cálcio final da série dos plagioclásios
Anortoclásio, 572-573	$(K,Na)AlSi_3O_8$	Tric	2,58	6	1,53	Um feldspato alcalino entre o Feldspato potássico e a Albita
Antigorita, 548-550	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$	Mon	2,5–2,6	~4	1,55	Serpentina lamelar
Antimônio, 360-361	Sb	Hex	6,7	3	—	Cliv. {0001}
Antlerita, 451-452	$Cu_3SO_4(OH)_4$	Ort	3,9±	$3\frac{1}{2}\text{–}4$	1,74	Verde
Antofilita, 543-544	$Mg_7Si_8O_{22}(OH)_2$	Ort	2,85–3,2	52-6	1,61–1,71	Um anfibólio
Apatita, 456	$Ca_5(PO_4)_3(F,Cl,OH)$	Hex	3,15–3,20	5	1,63	Cliv. {0001} má
Apofilita, 560, 562-563	$KCa_4(Si_4O_{10})_2F \cdot 8H_2O$	Tet	2,3–2,4	$4\frac{1}{2}\text{–}5$	1,54	Cliv. {001}
Aragonita, 437-438	$CaCO_3$	Ort	2,95	$3\frac{1}{2}\text{–}4$	1,68	Cliv. {010} {110}
Arfvedsonita, 548-550	$Na_3Fe_4^{+2}Fe^{+3}Si_8O_{22}(OH)_2$	Mon	3,45	6	1,69	Anfibólio verde-escuro
Argentita, 376-377	Ag_2S					Agora chamada de acantita
Argilominerais, 550-552						Um grupo de minerais
Arsenopirita[3], 392-393	FeAsS	Mon	6,07	$5\frac{1}{2}\text{–}6$	—	Pseudo-ortorrômbico
Asbesto, 548-550, 549-551						Ver anfibólio e serpentina
Astrofilita, 526-527	$(K,Na)_3(Fe,Mn)_7(Ti,Zr)_2$-$Si_8(O,OH)_{31}$	Tric	3,35	3	1,71	Clivagem micácea
Atacamita, 424-425	$Cu_2Cl(OH)_3$	Ort	3,75–3,77	$3\text{–}3\frac{1}{2}$	1,86	Verde, Cliv. {010}
Augita, 537-538	$(Ca,Na)(Mg,Fe,Al)(Si,Al)_2O_6$	Mon	3,2–3,4	5–6	1,67–1,73	Piroxênio verde-escuro a preto
Auricalcita, 443-444	$(Zn,Cu)_5(CO_3)_2(OH)_3$	Ort	3,64	2	1,74	Verde a azul
Autunita[4], 460-461	$Ca(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 10\text{–}12\ H_2O$	Tet	3,1–3,2	$2\text{–}2\frac{1}{2}$	1,58	Verde-amarelo
Aventurinam, 566-567, 574-575						Quartzo ou oligoclásio
Axinita, 530-532	$(Ca,Fe,Mn)_3Al_2BSi_4O_{15}(OH)$	Tric	3,27–3,35	$6\frac{1}{2}\text{–}7$	1,69	Cristal com ângulos agudos
Azurita, 443-444	$Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$	Mon	3,77	$3\frac{1}{2}\text{–}4$	1,76	Sempre azul
B						
Barita, 447-448	$BaSO_4$	Ort	4,5	$3\text{–}3\frac{1}{2}$	1,64	Cliv. {001} {210}
Bauxita, 419-420	mistura de diásporo, gibbsita, boehmita	—	2,0–2,55	1–3	—	Uma rocha terrosa
Beidellita, 552, 554	$(Ca,Na)_{0,3}Al_2(OH)_2$-$(Al,Si)_4O_{10} \cdot 4H_2O$	Mon	2–3	1–2	—	Membro do grupo da montmorillonita
Benitoíta, 526-527	$BaTiSi_3O_9$	Hex	3,6	$6\frac{1}{2}$	1,76	Azul
Bentonita, 552, 554						Montmorillonita de cinza vulcânica alterada
Berilo, 530-532, 587-588, 599-600	$Be_3Al_2(Si_6O_{18})$	Hex	2,65–2,8	$7\frac{1}{2}\text{–}8$	1,57–1,61	Usualmente verde
Berilonita, 459-460	$NaBePO_4$	Mon	2,81	$5\frac{1}{2}$	1,56	Mineral gemológico raro
Biotita, 557-558	$K(Mg,Fe)_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$	Mon	2,8–3,2	$2\frac{1}{2}\text{–}3$	1,61–1,70	Mica preta
Bismutinita, 388-390	Bi_2S_3	Ort	6,78 ± 0,03	2	—	Cliv. {010}
Blenda de zinco, 380, 382						Ver esfalerita
Boehmita[5], 418-419, 419-420	γAlO(OH)	Ort	3,01–3,06	$3\frac{1}{2}\text{–}4$	1,85	Em bauxita
Boracita, 446-447	$Mg_3ClB_7O_{13}$	Ort	2,9–3,0	7	1,66	Pseudo-isométrico
Bórax, 444, 446	$Na_2B_4O_5(OH)_4 \cdot 8H_2O$	Mon	1,7±	$2\text{–}2\frac{1}{2}$	1,47	Cliv. {100}
Bornita, 376-377	Cu_5FeS_4	Tet	5,06–5,08	3		Oxida para o azul-purpúreo

[1] N. de R. T.: Outra grafia menos preferível, *anquerita*.
[2] N. de R. T.: Também grafado na forma menos preferível *anabergita*.
[3] N. de R. T.: Conhecida também por *mispíquel*.
[4] N. de R. T.: Sinônimo do obsoleto *uranita*.
[5] N. de R. T.: Também grafada na forma não preferível *boemita*.

Nome, página	Composição	Sist. Crist.	d	D	n	Observações
Bort, 371-373	C	Iso Iso	3,5	10	— 2,4	Variedade de diamante
Bowenita[1], 550-552						Variedade verde-amarela de serpentina; substituto para o jade
Brasilianita, 459-460	$NaAl_3(PO_4)_2(OH)_4$	Mon	2,98	5½	1,61	Mineral gemológico verde-amarelo
Bravoíta, 388-390	$(Ni,Fe)S_2$	Iso	4,66	5½–6	—	Cinzento do aço
Breithauptita, 383-384	NiSb	Hex	8,23	5½	—	Vermelho do cobre
Brochantita[2], 451-452	$Cu_4SO_4(OH)_6$	Mon	3,9	3½–4	1,78	Cliv. {010}; verde
Bromoargirita[3], 421, 423	AgBr	Iso	5,9	1–1½	2,25	Séctil
Bronzita, 534-535	$(Mg,Fe)SiO_3$	Ort	3,3±	5½	1,68	Membro da série do ortopiroxênio
Brookita, 407	TiO_2	Ort	3,9–4,1	5½–6	2,6	Brilho adamantino
Brucita, 417-418	$Mg(OH)_2$	Hex	2,39	2½	1,57	Cliv. {0001}
Bustamita, 542-543	$(Mn,Ca,Fe)SiO_3$	Tric	3,3–3,4	5½–6½	1,67–1,70	Piroxenoide róseo a acastanhado
Bytownita, 574-575	$Ab_{30}An_{70}–An_{10}An_{90}$	Tric	2,74	6	1,57	Feldspato plagioclásio
C						
Cabazita, 579-580	$Ca_2Al_2Si_4O_{12}·6H_2O$	Hex	2,05–2,15	4–5	1,48	Cristais semelhantes a cubos
Cainita, 421, 423	$KMg(Cl,SO_4)·2\frac{3}{4}H_2O_2$	Mon	2,1	3	1,51	Cliv. {001}; sabor salgado, amargo
Calamina[4], 437-438						Ver smithsonita; hemimorfita
Calaverita, 368-369	$AuTe_2$	Mon	9,35	2½		Minério de ouro raro
Calcantita[5], 451-452	$CuSO_4·5H_2O$	Tric	2,12–2,30	2½	1,54	Solúvel na água
Calcedônia, 566-567						Quartzo microcristalino
Calcita, 433-434	$CaCO_3$	Hex	2,71	3	1,66	Cliv. {10$\bar{1}$1}
Calcocita, 376-377	Cu_2S	Mon Hex	5,5–5,8	2½–3	—	Séctil imperfeitamente
Calcopirita[6], 380, 382	$CuFeS_2$	Tet	4,1–4,3	3½–4	—	Quebradiço, amarelo
Calcossiderita, 460-461	$CuFe_6(PO_4)_4(OH)_8·4H_2O$	Tric	3,22	4½	1,84	Verde-claro
Calcotriquita, 402						Cuprita fibrosa
Calibita[7], 435-436						Ver siderita
Californita, 530-531						Ver vesuvianita; usado como substituto gemológico do jade
Camacita, 370-371	Fe-Ni	Iso	7,3–7,9	4	—	Em meteoritos
Cancrinita, 576-577	$Na_6Ca(CO_3)(AlSiO_4)_6·2H_2O$	Hex	2,45	5–6	1,52	Feldspatoide
Carbonado[8], 371-373	C	Iso	3,5	10	2,4	Diamante criptocristalino preto
Carbonatoapatita[9], 456	$Ca_5F(CO_3,PO_4,OH)_3$					Ver apatita
Carnallita, 421, 423	$KMgCl_3·6H_2O$	Ort	1,6	1	1,48	Deliquescente
Carnotita, 461-462	$K_2(UO_2)_2(VO_4)_2·3H_2O$	Mon	4,7–5	Soft	1,93	Amarelo
Cassiterita, 408-410	SnO_2	Tet	6,8–7,1	6–7	2,00	Brilho adamantino
Caulim, 551-552						Mistura de argilominerais
Caulinita[10], 551-552	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	Tric	2,6	2	1,55	Terroso
Celestita, 448-449	$SrSO_4$	Ort	3,95–3,97	3–3½	1,62	Cliv. {001} {210}
Celsiano, 499	$BaAl_2Si_2O_8$	Mon	3,37	6	1,59	Feldspato de bário
Cerargirita, 421, 423						Ver cloroargirita
Cerianita, 411-412	$(Ce,Th)O_2$	Iso			>2,0	Muito raro
Cerussita, 440-441	$PbCO_3$	Ort	6,55	3–3½	2,08	Efervesce no ácido nítrico
Chamosita, 560, 562-563	$(Fe^{+2},Al,Mg)_6(Si,Al)_4O_{10}(OH)_8$ $(Si_3Al)O_{10}(OH,O)_8$	Mon	—	2–3	1,60	Ver grupo da clorita

[1] N. de R. T.: Sinônimo de *falso-jade, jade-bowenita, tangiwaita, jade-novo, jade-soochow.*
[2] N. de R. T.: Também denominada de *kamarezita, waringtonita.*
[3] N. de R. T.: Sinônimo de *bromirita.*
[4] N. de R. T.: Sinônimo não recomendável de *hemimorfita* e *smithsonita.*
[5] N. de R. T.: Sinônimo de *cianosita.*
[6] N. de R. T.: Sinônimo de *pirita-de-cobre.*
[7] N. de R. T.: Denominada também de *siderita.*
[8] N. de R. T.: Sinônimo de *lavrita.*
[9] N. de R. T.: Também denominado de *carbapatita, orintita.*
[10] N. de R. T.: Sinônimo de dillinita, severita. Por vezes grafada na forma menos preferível como caolinita.

Nome, página	Composição	Sist. Crist.	d	D	n	Observações
Chert[1], 566-567	SiO_2	—	2,65	7	1,54	Quartzo microcristalino
Chesterita, 484	$(Mg,Fe)_{17}Si_{20}O_{54}(OH)_6$	Ort				Alteração microscópica do antibolito; um "biopiribólio"
Cianita, 521	Al_2SiO_5	Tric	3,55–3,66	5–7	1,72	Azul, laminado
Cimofana[2], 415-416						Crisoberilo com chatoyance
Cinábrio, 386-387	HgS	Hex	8,10	$2\frac{1}{2}$	2,81	Vermelho
Citrino, 564-565	SiO_2					Quartzo amarelo
Cleavelandita, 574-575						Albita lamelar branca
Clinocloro, 560, 562-563					1,58	Ver clorita
Clinoenstatita, 535-537	$MgSiO_3$	Mon	3,19	6	1,66	Em meteoritos
Clinoferrossilita, 535-537	$FeSiO_3$	Mon				Membro final da série do clinopiroxênio
Clinohumita, 523-525	$Mg_9(SiO_4)(F,OH)_2$	Mon	3,1–3,2	6	1,64	Ver condrodita
Clinoiperstênio, 535-537	$(Mg,Fe)SiO_3$	Mon	3,4–3,5	5–6	1,68–1,72	Em meteoritos
Clinozoisita, 528-529	$Ca_2Al_3O(SiO_4)(Si_2O_7)(OH)$	Mon	3,35–3,37	$6–6\frac{1}{2}$	1,67–1,72	Cristais estriados
Clintonita[3] 558-559	$Ca(Mg,Al)_{3-2}Al_3SiOH_{10}(OH)_2$	Mon	3–3,1	$3\frac{1}{2}$	1,65	Mica quebradiça
Cloantita, 392-393	$(Ni,Co)As_{3-x}$	Iso	6,5	$5\frac{1}{2}–6$		Variedade deficiente em arsênio da niquel-skutterudita
Clorita, 559-560, 562	$(Mg,Fe)_3(Si,Al)_4O_{10}$-$(OH)_2 \cdot (Mg,Fe)_3(OH)_6$	Mon Tric	2,6–3,3	$2–2\frac{1}{2}$	1,57–1,67	Verde, Cliv. {001}
Cloritoide, 526-527	$(Fe,Mg)_2Al_4O_2(SiO_4)_2(OH)_4$	Mon Tric	3,5–3,8	$6\frac{1}{2}$	1,72–1,73	Assemelha-se com a clorita
Cloroapatita, 456	$Ca_5(PO_4)_3Cl$					Ver apatita
Cloroargirita[4], 421, 423	AgCl	Iso	5,5±	2–3	2,07	Perfeitamente séctil
Cobaltita, 391-392	CoAsS	Ort	6,33	$5\frac{1}{2}$	—	Em piritoedros pseudoisométricos
Cobre, 369-370	Cu	Iso	8,9	$2\frac{1}{2}–3$		Maleável
Cobre vermelho, 402						Ver cuprita
Coesita, 499	SiO_2	Mon	3,01	7	1,59	Forma de alta pressão de SiO_2
Colemanita, 446-447	$CaB_3O_4(OH)_3 \cdot H_2O$	Mon	2,42	$4–4\frac{1}{2}$	1,59	Cliv. {001} perfeita
Colofano, 456						Ver apatita
Columbita (ferro), 416-417	$(Fe,Mn)Nb_2O_6$	Ort	5,2–7,3	6	—	Ver ferrocolumbita
Condrodita, 523-525	$Mg_5(SiO_4)_2(F,OH)_2$	Mon	3,1–3,2	$6–6\frac{1}{2}$	1,60–1,63	Vermelho-amarelo
Cordierita, 532-533	$(Mg,Fe)_2Al_4Si_5O_{18} \cdot nH_2O$	Ort	2,60–2,66	$7–7\frac{1}{2}$	1,53–1,57	Cinzento-azulado-claro
Coríndon, 402-404, 589	Al_2O_3	Hex	4,02	9	1,77	Partição romboédrica
Cornalina[5], 566-567						Calcedônia vermelha
Cortiça-da-montanha, 544, 546						Tremolita fibrosa
Couro-da-montanha, 544, 546						Tremolita fibrosa
Covellita, 384-386	CuS	Hex	4,6–4,76	$1\frac{1}{2}–2$	—	Azul
Criolita, 421, 423	Na_3AlF_6	Mon	2,95–3,0	$2\frac{1}{2}$	1,34	Branco
Criptomelano, 418-419	KMn_8O_{16}					Ver romanechita
Criptoperthita, 504						Intercrescimento muito fino de feldspato sódico e potássico
Crisoberilo, 415-416, 590, 600-601	$BeAl_2O_4$	Ort	3,65–3,8	$8\frac{1}{2}$	1,75	Cristais tabulares
Crisocola, 560, 563	$\sim Cu_4H_4Si_4O_{10}(OH)_8 \cdot nH_2O$	?	2,0–2,4	2–4	1,40±	Verde-azulado
Crisólita, 514						Ver olivina
Crisoprásio, 566-567						Calcedônia verde
Crisotilo[6], 548-550	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$	Mon	2,5–2,6	4	1,55	Variedade fibrosa de serpentina; "asbestos brancos"
Cristal de rocha, 564-565	SiO_2					Quartzo incolor
Cristobalita, 568-569	SiO_2	Tet Iso	2,32	$6\frac{1}{2}$	1,48	Em rochas vulcânicas

[1] N. de R. T.: Sinônimo de *silexito*.
[2] N. de R. T.: Também chamada de olho-de-gato.
[3] N. de R. T.: Sinônimo de brandisita, seybertita, xantofilita.
[4] N. de R. T.: Sinônimo de cerargirita (sendo menos preferível), blenda de prata.
[5] N. de R. T.: Conhecida também como *carneol, carnéola, pedra-de-sangue, ágata-sangue-de-pombo, ágata-vermelha*.
[6] N. de R. T.: Também na forma menos preferível crisotila.

Nome, página	Composição	Sist. Crist.	d	D	n	Observações
Crocidolita, 548-550	$NaFe_3^{+2}Fe_2^{+3}Si_8O_{22}(OH)_2$	Mon	3,2–3,3	4	1,70	Asbesto anfibólico azul
Crocoíta, 449-450	$PbCrO_4$	Mon	5,9–6,1	2½–3	2,36	Vermelho-alaranjado
Cromita, 415-416	$FeCr_2O_4$	Iso	4,6	5½	2,16	Brilho submetálico, um espinélio
Crossita, 548-550						Anfibólio entre glaucofâno e riebeckita
Cummingtonita, 546-547	$(Mg,Fe)_7Si_8O_{22}(OH)_2$	Mon	3,1–3,3	5½–6	1,66–1,68	Bege-claro, anfibólio acicular
Cuprita, 605	Cu_2O	Iso	6,1	3½–4	—	Vermelho-rubi em cristais transparentes
D						
Danburita, 523-524	$Ca(B_2Si_2O_8)$	Ort	2,97–3,02	7	1,63	Em cristais
Datolita, 525-526	$CaB(SiO_4)(OH)$	Mon	2,8–3,0	5–5½	1,65	Usualmente em cristais
Demantoide[1], 518-519						Granada andradita verde
Diálaga[2], 537-538						Variedade de diopsídio
Diamante, 371-373, 587, 600-601	C	Iso	3,51	10	2,42	Brilho adamantino
Diásporo, 418-419, 419-420	$\alpha AlO(OH)$	Ort	3,35–3,45	6½–7	1,72	Cliv. {010} perfeita
Diatomito, 568-569						Ver opala
Dickita, 552, 554	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	Mon	2,6	2–2½	1,56	Argilomineral
Dicroíta, 532-533						Ver cordierita
Digenita[3], 376-377	Cu_9S_5	Iso	5,6	2½–3	—	Similar à calcocita
Diopsídio, 537-538	$CaMgSi_2O_6$	Mon	3,2	5–6	1,67	Piroxênio branco a verde-claro
Dioptásio, 563-565	$Cu_6(Si_6O_{18})\cdot 6H_2O$	Hex	3,3	5	1,65	Verde; gema pouco importante
Djurleíta, 376-377	$Cu_{31}S_6$	Mon	5,75	2,5–3	—	Preto; cinzento-escuro
Dolomita, 440-441	$CaMg(CO_3)_2$	Hex	2,85	3½–4	1,68	Cliv. {10$\bar{1}$1}
Dravita, 533-534						Turmalina de sódio, magnésio e alumínio
Dumortierita, 521	$Al_7O_3(BO_3)(SiO_4)_3$	Ort	3,26–3,36	7	1,69	Radiada
E						
Edenita, 546-547	$NaCa_2Mg_5AlSi_7O_{22}(OH)_2$	Mon	3,0	6	1,63	Ver hornblenda
Egirina[4], 539-540	$NaFe^{+3}Si_2O_6$	Mon	3,5	6–6½	1,82	Um piroxênio sódico
Egirina-augita[5], 538-539	$(Na,Ca)(Fe^{+3},Fe^{+2},Mg,Al)\text{-}Si_2O_6$	Mon	3,4–3,5	6	1,71–1,78	Um piroxênio em cristais aciculares
Elbaíta, 532-533						Turmalina de sódio, magnésio e alumínio
Eletro, 366-367						Ver ouro
Enargita, 392-393	Cu_3AsS_4	Ort	4,45	3	—	Cliv. {110}
Endlichita, 458-459						Ver vanadinita
Enigmatita[6], 526-527	$Na_2Fe_5^{+2}TiO_2(Si_2O_6)_3$	Tric	3,75	5½	1,80	Em cristais prismáticos, preto
Enstatita, 534-535	$MgSiO_3$	Ort	3,2–3,5	5½	1,65	Cliv. {210} ~90°
Enxofre, 370-371	S	Ort	2,05–2,09	1½–2½	2,04	Queima com chama azul
Epídoto[7], 528-529	$Ca_2(Al,Fe)Al_2O(SiO_4)(Si_2O_7)(OH)$	Mon	3,35–3,45	6–7	1,72–1,78	Cliv. {001}, {100}, verde
Epsomita[8], 451-452	$MgSO_4\cdot 7H_2O$	Ort	1,75	2–2½	1,46	Sabor amargo
Eritrita, 459-460	$Co_3(AsO_4)_2\cdot 8H_2O$	Mon	3,06	1½–2½	1,66	Róseo; flor de cobalto
Escapolita, 577-578	$3NaAlSi_3O_8\cdot NaCl$ a $3CaAl_2Si_2O_8\cdot CaCO_3$	Tet	2,55–2,74	5–6	1,55–1,60	Cliv. {100} Cliv. {110}
Escolecita[9], 579-580, 582-583	$CaAl_2Si_3O_{10}\cdot 3H_2O$	Mon	2,2±	5–5½	1,52	Uma zeólita
Esfalerita, 380, 382	ZnS	Iso	3,9–4,1	3½–4	2,37	Cliv. {011}; seis direções
Esfalerita caramelo, 380, 382						Ver esfalerita
Esfênio[10], 525-526						Ver titanita

[1] N. de R. T.: Também conhecido como esmeralda-uraliana, granada bobrowka, olivina-uraliana.
[2] N. de R. T.: Também chamado na forma menos usada dialágio.
[3] N. de R. T.: Sinônimo de neodigenita.
[4] N. de R. T.: Sinônimo de *acmita, egirina, aegirita, egirita.*
[5] N. de R. T.: Sinônimo de *egirina-augita, acmita-augita, violaíta.*
[6] N. de R. T.: Sinônimo de *cossyrita.*
[7] N. de R. T.: Sinônimo de *pisacita, epidotita.*
[8] N. de R. T.: Conhecido também como sal-de-epsom, sal-amargo.
[9] N. de R. T.: Sinônimo de punalita, nome pouco utilizado.
[10] N. de R. T.: Sinônimo de titanita, grotita, grothita.

Nome, página	Composição	Sist. Crist.	**d**	**D**	*n*	Observações
Esmaltita[1], 392-393	$(Co,Ni)As_{3-x}$	Iso	6,5 ± 0,4	$5\frac{1}{2}$–6	—	Ver skutterudita
Esmectita, 552, 554						Argilomineral
Esmeralda, 530-532						Berilo gemológico verde-escuro
Esmeril, 404-405						Coríndon com magnetita
Espato-acetinado[2], 450-451						Gipsita fibrosa
Espato-da-islândia, 433-434						Ver calcita
Especularita, 404-405						Hematita metálica lamelar
Espinélio, 411-412, 602-603	$MgAl_2O_4$	Iso	3,5–4,1	8	1,72	Em octaedros
Espinélio vermelho, 411-412	$MgAl_2O_4$					Espinélio gemológico vermelho
***Espodumênio**, 539-540*	*$LiAlSi_2O_6$*	*Mon*	*3,15–3,20*	$6\frac{1}{2}$–7	1,67	*Cliv. {110} ~90°; em pegmatitos*
Estanho de madeira, 408-410						Ver cassiterita
Estanho lenhoso, 408-410	SnO_2					Ver cassiterita
Estanita, 382-383, 410-411	Cu_2FeSnS_4	Tet	4,3–4,5	4	—	Metálico, cinzento a preto
Estaurolita, 523-524	$Fe_{3-4}A_{18}Si_8O_{48}H_{2-4}$	Mon	3,65–3,75	7–$7\frac{1}{2}$	1,75	Pseudo-ortorrômbico; geminação cruciforme
Esteatito[3], 552, 554						Ver talco
***Estibinita**, 387-388*	Sb_2S_3	*Ort*	4,52–4,62	2	—	*Cliv. {010} perfeita; cristais prismáticos*
Estilbita, 581-582	$(Na,K,Ca_{0.5})_9(Al_9Si_{27}O_{72})\cdot 28H_2O$	Mon	2,1–2,2	$3\frac{1}{2}$–4	1,50	Uma zeólita; agregados com a forma de feixe
Estilpnomelano[4], 558-559	$\sim K(Mg,Fe^{+2},Fe^{+3})_8 (Si,Al)_{12}(O,OH)_{27}\cdot 2\text{–}4H_2O$	Mon	2,59–2,96	3–4	1,58–1,74	Acastanhado; em lamelas semelhantes às da mica
Estroncianita, 440-441	$SrCO_3$	Ort	3,7	$3\frac{1}{2}$–4	1,67	Efervesce em HCl
Euclásio, 532-533	$BeAl(SiO_4)(OH)$	Mon	3,1	$7\frac{1}{2}$	1,66	Cliv. {010}
Eucriptita, 540-541	$LiAlSiO_4$	Hex	2,67	—	1,55	Espodumênio alterado
F						
Faialita, 514	Fe_2SiO_4	Ort	4,39	$6\frac{1}{2}$	1,86	Membro ferrífero final da série olivina
Famatinita[5], 393-394	Cu_3SbS_4	Tet	4,52	$3\frac{1}{2}$	—	Cinzento
Feldspato, 569-570						Um grupo de minerais
Feldspato alcalino, 569-570						Feldspato de potássio ou sódio
Feldspato-K, 569-570						Ver microclínio, ortoclásio, sanidina
Feldspato potássico, 569-570	$KAlSi_3O_8$					Microclínio, ortoclásio, sanidina
Feldspatoide, 574-575						Um grupo de minerais
Fenaquita[6], 513	Be_2SiO_4	Hex	2,97–3,0	$7\frac{1}{2}$–8	1,65	Em pegmatitos
Ferberita[7], 452-453	$FeWO_4$	Mon	7,0–7,5	5	—	Ver volframita
Fergusonita, 417-418	$(Y,Er,Ce,Fe)NbO_4$	Tet	5,8	$5\frac{1}{2}$–6	—	Castanho-escuro
Ferrimolibdita, 391-392	$Fe_2(MoO_4)_3\cdot 8H_2O$	Ort?	2,99	~1	1,73–1,79	Amarelo-canário, mole
Ferro-níquel, 370-371	Fe-Ni	Iso	7,8–8,2	5	—	Ver camacita, tenita
Ferro, 370-371	Fe	Iso	7,3–7,9	$4\frac{1}{2}$	—	Muito raro
Ferroactinolita[8], 545	$Ca_2Fe_5Si_8O_{22}(OH)_2$	Mon	3,2–3,3	5–6	1,68	Anfibólio verde-escuro
Ferrocolumbita, 416-417, 417-418	$(Fe,Mn)Nb_2O_6$	Ort	5,2–7,3	6	—	Preto do ferro; submetálico
Ferropseudobrookita, 406, 408	$FeTi_2O_5$					Ver ilmenita
Ferrossilita, 534-535	$FeSiO_3$	Ort	3,9	6	1,79	Membro final da série ortopiroxênio
Ferrotantalita[9], 416-417, 417-418	$(Fe,Mn)Ta_2O_6$	Ort	±6,5	6	—	*Preto do ferro; submetálico*
Fersmanita, 526-527	$Na_4Ca_4Ti_4(SiO_4)_3(O,OH,F)_3$	Mon	3,44	$5\frac{1}{2}$	1,93	Castanho; raro; em rochas alcalinas

[1] N. de R. T.: Sinônimo de esmaltina.
[2] N. de R. T.: Conhecido também como espato-atlas.
[3] N. de R. T.: Também conhecido como bowlinguito, saponito.
[4] N. de R. T.: Conhecido também como calcodita.
[5] N. de R. T.: Sinônimo de estibioluzonita.
[6] N. de R. T.: Também conhecida na forma menos preferível fenacita.
[7] N. de R. T.: Sinônimo de ferrovolframita, reinita.
[8] N. de R. T.: Também conhecida como ferrotremolita.
[9] N. de R. T.: Conhecida também como siderotantalita.

Nome, página	Composição	Sist. Crist.	d	D	n	Observações
Fibrolita, 521						Ver sillimanita
Fischesserita, 368-369	Ag_3AuSe_2					Minério de ouro raro
Flogopita, 557-558	$KMg_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$	Mon	2,86	$2\frac{1}{2}$–3	1,56–1,64	Mica castanho-amarela
Flor de cobalto, 459-460	$Co_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$					Ver eritrita
Flor de ferro, 437-438						Ver aragonita
Flor de níquel, 459-460						Ver annabergita
Fluorapatita, 456	$Ca_5(PO_4)_3F$					Ver apatita
Fluorita, 423-425	CaF_2	Iso	3,18	4	1,43	Clivagem octaédrica
Forsterita, 514	Mg_2SiO_4	Ort	3,2	$6\frac{1}{2}$	1,63	Membro magnesífero final da série da olivina
Fosforita, 456						Ver apatita
Fosgenita[1], 440-441	$Pb_2CO_3Cl_2$	Tet	6,0–6,3	3	2,12	Brilho adamantino
Fowlerita, 541-542						Rodonita zincífera
Franklinita, 414-415	$(Zn,Fe,Mn)(Fe,Mn)_2O_4$	Iso	5,15	6	—	Espinélio de Franklin, NJ
Freibergita, 393-394						Tetraedrita argentífera
Fuchsita, 554-555						Moscovita rica em cromo
G						
Gahnita, 411-413	$ZnAl_2O_4$	Iso	4,55	$7\frac{1}{2}$–8	1,80	Espinélio; em octaedros verde-escuros
Galaxita, 411-413	$MnAl_2O_4$	Iso	4,03	$7\frac{1}{2}$–8	1,92	Espinélio de manganês
Galena, 378-379	PbS	Iso	7,4–7,6	$2\frac{1}{2}$	—	Clivagem cúbica
Gandolinita, 532-533	$YFeBe_2(SiO_4)_2O_2$	Mon	4,0–4,5	$6\frac{1}{2}$–7	1,79	Preto
Garnierita, 550-552	$(Ni,Mg)_3Si_2O_5(OH)_4$	Mon	2,2–2,8	2–3	1,59	Serpentina niquelífera verde
Gaylussita, 443-444	$Na_2Ca(CO_3)_2 \cdot 5H_2O$	Mon	1,99	2–3	1,52	Cliv. {110} perfeita
Gedrita, 543-544	$\sim Na_{0,5}(Mg,Fe)_2(Mg,Fe)_{3,5}(Al,Fe^{+3})_{1,5}Si_6Al_2O_{22}(OH)_2$	Ort				Ver antofilita
Geikielita, 406, 408	$MgTiO_3$	Hex	4,05	$5\frac{1}{2}$–6	—	Cliv. $\{10\bar{1}1\}$
Geiserita, 569-570						Opala em fontes termais
Gersdorffita, 391-392	NiAsS	Iso	5,9	$5\frac{1}{2}$	—	Ver cobaltita
Gibbsita[2], 417-418, 419-420	$Al(OH)_3$	Mon	2,3–2,4	$2\frac{1}{2}$–$3\frac{1}{2}$	1,57	Cliv. {001} basal
Gipsita, 450-451	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	Mon	2,32	2	1,52	Cliv. {010}{100}{011}
Giz[3], 434-435						Ver calcita
Glaucodoto, 392-393	(Co,Fe)AsS	Ort	6,04	5	—	Branco do estanho
Glaucofano, 548-550	$Na_2Mg_3Al_2Si_8O_{22}(OH)_2$	Mon	3,1–3,3	6–$6\frac{1}{2}$	1,62–1,67	Anfibólio azul a preto
Glauconita[4], 558-559	$(K,Na,Ca)_{0,5-1}(Fe^{+3},Al,Fe^{+2},Mg)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$	Mon	2,4±	2	1,62	Nas areias verdes
Gmelinita-Na, 582-583	$Na_{7-5}(Al_{7-5}Si_{16-5}O_{48}) \cdot 21,5H_2O$	Hex	2,1±	$4\frac{1}{2}$	1,49	Uma zeólita
Goethita, 419-420	$\alpha FeO(OH)$	Ort	4,37	5–$5\frac{1}{2}$	2,39	Cliv. {010} perfeita
Goshenita, 530-532						Berilo geomológico incolor
Grafita, 375-376	C	Hex	2,23	1–2	—	Preta, lamelar
Granada, 516, 591, 602-603	$A_3B_2(SiO_4)_3$	Iso	3,5–4,3	$6\frac{1}{2}$–$7\frac{1}{2}$	1,71–1,88	Um grupo de minerais; comumente em cristais bem formados
Greenockita[5], 380, 382	CdS	Hex	4,9	3–$3\frac{1}{2}$	—	Amarelo-alaranjado
Grinalita[6], 550-552	$Fe_3Si_2O_5(OH)_4$	Mon	3,2	—	1,67	Em formações ferríferas
Grossulária, 518	$Ca_3Al_2Si_3O_{12}$	Iso	3,59	612	1,73	Uma granada
Grunerita, 543-544	$Fe_7Si_8O_{22}(OH)_2$	Mon	3,6	6	1,71	Castanho-claro, acicular

[1] N. de R. T.: Sinônimo de cromfordita.
[2] N. de R. T.: Sinônimo de gesso, gipso.
[3] N. de R. T.: Também conhecido como *cré*, *creta*, *greda-branca*.
[4] N. de R. T.: Conhecida também como glaucônia.
[5] N. de R. T.: Também chamado de blenda de cádmio, xantocroíta.
[6] N. de R. T.: Em inglês, *greenalite*, derivado de *green* (verde em português), em alusão à cor do mineral.

Nome, página	Composição	Sist. Crist.	d	D	n	Observações
H						
Halita, 420-421	$NaCl$	Iso	2,16	$2\frac{1}{2}$	1,54	Clivagem cúbica; sabor salgado
Halloysita, 552, 554	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$ e $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O$	Mon	2,0–2,2	1–2	1,54	Argilomineral
Harmotomo, 582-583	$Ba_2(Na,K,Ca0_{0,5})(Al_5Si_{11}O_{32}) \cdot 12H_2O$	Mon	2,45	$4\frac{1}{2}$	1,51	Uma zeólita
Hastingsita, 546-547	$NaCa_2Fe_4(Al,Fe)Al_2Si_6O_{22}(OH)_2$	Mon	3,2	6	1,66	Ver hornblenda
Hauynita[1], 576-577	$(Na_6,Ca_2)(AlSiO_4)_6(SO_4)_2$	Iso	2,4–2,5	$5\frac{1}{2}$–6	1,50	Um feldspatoide
Hectorita, 552, 554	$(Mg,Li)_3Si_4O_{10}(OH)_2Na_{0,3} \cdot 4H_2O$	Mon	2,5	1–$1\frac{1}{2}$	1,52	Montmorillonita de lítio
Hedenbergita, 537-538	$CaFeSi_2O_6$	Mon	3,55	5–6	1,73	Membro final da série dos clinopiroxênios
Heliodoro, 530-532						Berilo dourado
Heliotrópio, 566-567						Calcedônia verde a vermelha
Hematita, 404-405	Fe_2O_3	Hex	5,26	$5\frac{1}{2}$–$6\frac{1}{2}$	—	Traço vermelho
Hemimorfita, 527-528	$Zn_4(Si_2O_7)(OH)_2 \cdot H_2O$	Ort	3,4–3,5	$4\frac{1}{2}$–5	1,62	Cliv. {110}
Hercinita[2], 411-413	$FeAl_2O_4$	Iso	4,39	$7\frac{1}{2}$–8	1,80	Espinélio de ferro
Hessonita[3], 518						Ver grossulária; granada
Heulandita-Ca, 581-582	$(Ca_{0,5},Na,K)_9(Al_9Si_{27}O_{72}) \cdot \sim 24H_2O$	Mon	2,18–2,20	312–4	1,48	Cliv. {010} perfeita
Hialita[4], 569-570						Opala globooide, incolor
Hialofano, 499	$(K,Ba)(Al,Si)_2Si_2O_8$	Mon	2,8	6	1,54	Um feldspato
Hiddenita[5], 509						Espodumênio gemológico verde
Hidroboracita, 446-447	$CaMgB_6O_8(OH)_6 \cdot 3H_2O$	Mon	2,17	2	1,53	Límpido, incolor a branco
Hidrogrossulária[6], 517	$Ca_3Al_2Si_2O_8(SiO_4)_{1-m}(OH)_{4m}$	Iso	3,13–3,59	6–7	1,67–1,73	Granada hidratada
Hidroxilapaita[7], 456	$Ca_5(PO_4)_3(OH)$					Ver apatita
Hidrozincita[8], 437-438	$Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$	Mon	3,6–3,8	2–$2\frac{1}{2}$	1,74	Um mineral secundário
Hiperstênio, 534-535	$(Mg,Fe)SiO_3$	Ort	3,4–3,5	5–6	1,68–1,73	Membro intermediário da série dos ortopiroxênios
Hollandita, 418-419	$Ba_2Mn_8O_{16}$	Tet / Mon	4,9	6	—	Cinzento da prata a preto
Holmquistita, 482	$Li_2(Mg,Fe)_3(Al,Fe^{+3})_2$-$Si_8O_{22}(OH)_2$	Ort	3,06–3,13	5–6	1,64–1,66	Azul-violáceo a azul; próximo a pegmatitos de lítio
Hornblenda, 546-547	$(Ca,Na)_{2-3}(Mg,Fe,Al)_5$-$Si_6(Si,Al)_2O_{22}(OH)_2$	Mon	3,0–3,4	5–6	-1,62–1,72	Anfibólio verde a preto
Hübnerita[9], 452-453	$MnWO_4$	Mon	7,0	5	—	Ver volframita
Humita, 523-525	$Mg_7(SiO_4)_3(F,OH)_2$	Ort	3,1–3,2	6	1,64	Ver condrodita
I						
Idocrásio, 529-530						Ver vesuvianita
Illita[10], 552, 554					1,57–1,61	Argilomineral semelhante à mica
Ilmenita, 406, 408	$FeTiO_3$	Hex	4,7	$5\frac{1}{2}$–6	—	Pode ser levemente magnético
Ilvaíta 528-529	$CaFe_2^{+2}Fe^{+3}O(Si_2O_7)(OH)$	Ort	4,0	$5\frac{1}{2}$–6	1,91	Preto
Indialita, 532-533	$(Mg,Fe)_2Al_4Si_5O_{18} \cdot nH_2O$	Hex	~2,6			Cordierita de alta temperatura
Indicolita[11], 532-533						Turmalina azul
Inyoíta, 446-447	$CaB_3O_3(OH)_5 \cdot 4H_2O$	Mon	1,88	2	1,51	Incolor, transparente

[1] N. de R. T.: Sinônimo de hauyna.
[2] N. de R. T.: Conhecido também como ferroespinélio.
[3] N. de R. T.: Também grafada na forma menos preferível essonita. Sinônimo de falso jacinto, granada-jacinto, jacinto Califórnia, jacinto-do-ceilão.
[4] N. de R. T.: Também chamada de opala-d'água, opala-de-vidro, vidro-de-müller.
[5] N. de R. T.: Sinônimo de esmeralda-de-lítio, espodumênio-esmeralda.
[6] N. de R. T.: Conhecida também como hibschita.
[7] N. de R. T.: Sinônimo de hidroxiapatita.
[8] N. de R. T.: Também chamada de calamina.
[9] N. de R. T.: Sinônimo de megabasita.
[10] N. de R. T.: Sinônimo de bravaisita, monotermita, hidromoscovita.
[11] N. de R. T.: Nominado também de indigolita, safira-brasileira, safira-uraliana.

Nome, página	Composição	Sist. Crist.	d	D	n	Observações
Iodargirita, 421, 423	AgI	Hex	5,5–5,7	$1-1\frac{1}{2}$	2,18	Séctil
Iodobromita, 421, 423	Ag(Cl,Br,I)	Iso	5,71	$1-1\frac{1}{2}$	2,20	Séctil; o mesmo que bromoargirita com iodo
Iolita, 532-533						Ver cordierita
Irídio, 370-371	Ir	Iso	22,7	6–7	—	Um metal do grupo da platina
Iridosmina[1], 370-371	Ir-Os	Hex	19,3–21,1	6–7	—	Ver platina

J

Nome, página	Composição	Sist. Crist.	d	D	n	Observações
Jacobsita, 414-415	$MnFe_2O_4$	Iso	5,1	$5\frac{1}{2}-6\frac{1}{2}$	2,3	Um espinélio
Jade, 538-539, 545, 590						Ver nefrita e jadeíta
Jadeíta, 538-539	$NaAlSi_2O_6$	Mon	3,3–3,5	$6\frac{1}{2}-7$	1,66	Verde, compacto
Jargão, 518-519						Ver zircão
Jarosita, 452-453	$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$	Hex	3,2±	3	1,82	Amarelo-acastanhado
Jaspe, 566-567						Quartzo microcristalino vermelho
Jimthompsonita, 484	$(Mg,Fe)_{10}Si_{12}O_{32}(OH)_4$	Ort				Alteração microscópica de antofilita; um "biopiribólio"
Johannsenita, 482	$CaMnSi_2O_6$	Mon	3,4–3,5	6	1,71–1,73	Análogo manganífero do diopsídio

K

Nome, página	Composição	Sist. Crist.	d	D	n	Observações
Kalsilita, 575-576	$KAlSiO_4$	Hex	2,61	6	1,54	Isoestrutural com nefelina
Keatita, 497	SiO_2	Tet	2,50	7	1,52	Sintético
Kernita[2], 545	$Na_2B_4O_6(OH)_2 \cdot 3H_2O$	Mon	1,9	3	1,47	Cliv. {001}{100}
Kieserita, 422	$MgSO_4 \cdot H_2O$	Mon	2,57	312	1,53	Maciço, granular; cinzento-esbranquiçado
Kirschsteinita, 513	$CaFeSiO_4$					Uma olivina
Kostovita, 368-369	$CuAuTe_4$					Minério de ouro raro
Krennerita[3], 368-369	$AuTe_2$	Ort	8,62	2–3	—	Cliv. {001} basal
Kunzita[4], 539-540						Espodumênio gemológico róseo
Kutnahorita, 442-443	$CaMn(CO_3)_2$	Hex	3,12	$3\frac{1}{2}-4$	1,74	Dolomita de manganês

L

Nome, página	Composição	Sist. Crist.	d	D	n	Observações
Labradorita, 574-575	$Ab_{50}An_{50}$-$Ab_{30}An_{70}$	Tric	2,71	6	1,56	Membro da série dos plagioclásios
Lamprofilita[5], 526-527	$Na_3Sr_2Ti_3(Si_2O_7)_2(O,OH,F)_2$	Ort	3,45	4	1,75	Lamelar
Langbeinita, 422	$K_2Mg_2(SO_4)_3$	Iso	2,83	$3\frac{1}{2}-4$	1,53	Incolor; em evaporitos
Lápis-lazúli[6], 576-577						Ver lazurita
Laumontita[7], 582-583	$Ca_4(Al_8Si_{16}O_{48}) \cdot 18H_2O$	Mon	2,28	4	1,52	Uma zeólita
Lawsonita, 528-529	$CaAl_2(Si_2O_7)(OH)_2 \cdot H_2O$	Ort	3,09	8	1,67	Em gnaisses e xistos
Lazulita[8], 459-460	$(Mg,Fe)Al_2(PO_4)_2(OH)_2$	Mon	3,0–3,1	$5-5\frac{1}{2}$	1,64	Azul
Lazurita, 576-577	$(Na,Ca)_8(AlSiO_4)_6(SO_4,S,Cl,OH)_2$	Iso	2,4–2,45	$5-5\frac{1}{2}$	1,50	Azul; associado com a pirita
Lechatelierita, 568-569	SiO_2	Amor	2,2	6–7	1,46	Sílica fundida
Lepidocrocita, 419-420	$\gamma FeO(OH)$	Ort	4,09	5	2,2	Vermelho
Lepidolita, 558-559	$K(Li,Al)_{2-3}(AlSi_3O_{10})(O,OH,F)_2$	Mon	2,8–2,9	$2\frac{1}{2}-4$	1,55–1,59	Mica rósea, lilácea, cinzenta
Leucita, 574-575	$KAlSi_2O_6$	{ Tet / Iso	2,47	$5\frac{1}{2}-6$	1,51	Em trapezoedros
Leucoxênio, 408-409						Alteração acastanhada de minerais de titânio
Liddicoatita, 533-534						Ver turmalina

[1] N. de R. T.: Conhecido também como nevyanskita, sysertskita.
[2] N. de R. T.: Chamada comercialmente de rasorita.
[3] N. de R. T.: Sinônimo de especulita, bunsenina.
[4] N. de R. T.: Também chamado de ametista-de-lítio, espodumênio-ametista.
[5] N. de R. T.: Sinônimo de molengraffita.
[6] N. de R. T.: Conhecido também como lápis-oriental, pedra-armena.
[7] N. de R. T.: Sinônimo de laumonita, lomontita, lomonita, caporcianita.
[8] N. de R. T.: Chamado também de klaprothina, mica-dos-pintores, espato azul, falso lápis, opala-azul.

Nome, página	Composição	Sist. Crist.	d	D	n	Observações
Liguro, 518-519*						Possivelmente um nome antigo dado para o zircão
Limonita, 419-420	$FeO\cdot OH\cdot nH_2O$	Amor	3,6–4,0	5–5½	—	Traço amarelo-acastanhado
Linneíta[1], 392-393	Co_3S_4	Iso	4,8	4½–5½	—	Cinzento do aço
Litargita, 381	PbO	Tet	9,14	2	2,66	Vermelho
Litiofilita, 454-455	$Li(Mn,Fe)PO_4$	Ort	3,5	5	1,67	Cliv. {001}{010}
Lizardita, 548-550	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$					Maciço; um polimorfo da serpentina
Lonsdaleíta, 371-373	C	Hex	3,+3	10	2,42	Diamante hexagonal
Luzonita, 392-393	Cu_3AsS_4	Tet	4,4	3–4	—	Enargita de baixa temperatura
M						
Madeira opalizada, 568-569						Madeira fóssil com opala
Maghemita[2], 405-406	γFe_2O_3					Dimorfo da hematita
Magnesiocromita[3], 415-416	$MgCr_2O_4$	Iso	4,2	5½	—	Um espinélio
Magnesioferrita[4], 414-415	$MgFe_2O_4$	Iso	4,5–4,6	5½–6½	—	Um espinélio
Magnesita, 435-436	$MgCO_3$	Hex	3,0–3,2	3½–5	1,70	Comumente maciço
Magnetita, 413-414	Fe_3O_4	Iso	5,18	6	—	Fortemente magnético, um espinélio
Malaquita, 442-443	$Cu_2(CO_3)(OH)_2$	Mon	3,9–4,03	3½–4	1,88	Verde
Manganita, 417-418	$MnO(OH)$	Mon	4,3	4	—	Prismático; cristais pseudo-ortorrômbicos
Manganotantalita, 416-417	$(Mn,Fe)Ta_2O_6$	Ort	6,6±	4½	—	Ver columbita
Manjiroíta, 418-419	$(Na,K)Mn_8O_{16}\cdot nH_2O$					Ver romanechita
Marcassita, 389-391	FeS_2	Ort	4,89	6–6½	—	Polimorfo com pirita
Margarita, 558-559	$CaAl_2(Al_2Si_2)_{10}(OH)_2$	Mon	3,0–3,1	3½–5	1,65	Mica quebradiça
Marialita, 577-579	$Na_4(AlSi_3O_8)_3(Cl_2,CO_3,SO_4)$	Tet	2,60±	5½–6	1,55	Ver escapolita
Mármore-ônix, 433-434						Ver calcita e aragonita
Martita, 404-405						Ver hematita
Meionita, 577-579	$Ca_4(Al_2Si_2O_8)_3(Cl_2,CO_3,SO_4)$	Tet	2,69	5½–6	1,59	Ver escapolita
Melanita, 518	$Ca_3Fe_2(SiO_4)_3$	Iso	3,7	7	1,94	Granada andradita preta
Melanterita, 389-391, 654	$FeSO_4\cdot 7H_2O$	Mon	1,90	2	1,48	Azul-verde
Metacinábrio[5], 386-387	$Hg_{1-x}S$	Iso	7,65	3	—	Preto-acinzentado
Mica, 554-555						Um grupo de minerais
Mica quebradiça, 558-559						Um tipo de mica
Microclínio, 569-570	$KAlSi_3O_8$	Tric	2,54–2,57	6	1,53	Feldspato potássico de baixa temperatura
Microlita, 417-418	$Ca_2Ta_2O_6(O,OH,F)$	Iso	5,48–5,56	5½	1,92–1,99	Traço amarelo a castanho
Micropertita, 503						Intercrescimento de feldspato potássico e albita
Millerita[6], 383-384	NiS	Hex	5,5 ± 0,2	3–3½	—	Cristais capilares
Mimetita[7], 458-459	$Pb_5(AsO_4)_3Cl$	Hex	7,0–7,2	3½	2,1–2,2	Amarelo-pálido, castanho-amarelo
Minério de ferro argiloso, 435-436						Ver siderita
Minério em camadas negras, 435-436						Ver siderita
Minério ferro do pântano, 418-419						Ver limonita
Minério osso-seco, 437-438						Ver smithsonita

[1] N. de R. T.: Também chamada de musenita.
[2] N. de R. T.: Sinônimo de sosmanita, oximagnita.
[3] N. de R. T.: Também conhecido como picrocromita, magnocromita.
[4] N. de R. T.: Sinônimo de magnoferrita.
[5] N. de R. T.: Conhecido como metacinabarita.
[6] N. de R. T.: Sinônimo de *beyrickita*. Também grafada na forma não preferível *milerita*.
[7] N. de R. T.: Também chamado de mimetésio, mimetesita.

Nome, página	Composição	Sist. Crist.	d	D	n	Observações
Mínio, 381	Pb_3O_4	?	8,9–9,2	$2\frac{1}{2}$	2,42	Terroso, vermelho-acastanhado
Minnesotaíta, 552, 554	$Fe_3Si_4O_{10}(OH)_2$	Mon	3,01	1 ?	1,60	Em formações ferríferas
Molibdenita, 391-392	MoS_2	Hex	4,62–4,73	$1–1\frac{1}{2}$	—	Cinzento do chumbo, lamelar
Monalbita, 504	$NaAlSi_3O_8$	*Mon*				*Monoclínico, albita de alta temperatura*
Monazita, 454-455	$(Ce,La,Y,Th)PO_4$	Mon	4,6–5,4	$5–5\frac{1}{2}$	1,79	Partição {001}
Montebrasita, 459-460	$(Li,Na)Al(PO_4)(OH,F)$	Tric	~2,98	$5\frac{1}{2}–6$	1,61	Ver ambligonita
Montbrayíta, 368-369	$(Au,Sb)_2Te_3$					Minério de ouro raro
Monticellita, 513	$CaMgSiO_4$	Ort	3,2	5	1,65	Uma olivina
Montmorillonita[1], 552, 554	$(Al,Mg)_8(Si_4O_{10})_4(OH)_8·12H_2O$	Mon	2,5	$1–1\frac{1}{2}$	1,50–1,64	Um argilomineral
Morganita[2], 530-532						Berilo gemológico róseo
Moscovita[3], 554-555	$KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$	Mon	2,76–2,88	$2–2\frac{1}{2}$	1,60	Cliv. {001} perfeita
Mullita[4], 521	$\sim Al_6Si_3O_{15}$	Ort	3,23	6–7	1,67	Cliv. {010}
Muthmannita, 368-369	$(Ag,Au)Te$					Minério de ouro raro
N						
Nacrita, 552, 554	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	Mon	2,6	$2–2\frac{1}{2}$	1,56	Argilomineral
Nagyagita, 368-369	$Pb_5Au(Te,Sb)_4S_{5-8}$	Hex	7,4	$1–1\frac{1}{2}$	—	Cinzento do chumbo escurecido
Natroalunita, 452-453	$(Na,K)Al_3(SO_4)_2(OH)_6$	Hex	2,6–2,9	$3\frac{1}{2}–4$	1,57	Branco, acinzentado, maciço
Natrolita, 579-580	$Na_2Al_2Si_3O_{10}·2H_2O$	Ort	2,25	$5–5\frac{1}{2}$	1,48	Cliv. {110} perfeita
Nefelina, 575-576	$(Na,K)AlSiO_4$	Hex	2,60–2,65	$5\frac{1}{2}–6$	1,54	Brilho graxo
Nefrita[5], 544, 546						Tremolita compacta, dura
Netunita, 526-527	$KNa_2Li(Fe,Mn)_2TiO_2(Si_4O_{11})_2$	Mon	3,23	5–6	1,70	Preto
Nicolita[6], 383-384	$NiAs$	Hex	7,78	$5–5\frac{1}{2}$	—	Vermelho do cobre
Niquelskutterudita, 392-393	$(Ni,Co)As_3$	Iso	6,5 ± 0,4	$5\frac{1}{2}–6$	—	Branco do estanho
Nitratita, 443-444	$NaNO_3$	Hex	2,29	1–2	1,59	Sabor refrescante
Nitro[7], 443-444	KNO_3	Ort	2,09–2,14	2	1,50	Sabor refrescante
Nitro de sódio, 443-444						Ver nitratina
Nontronita[8], 552, 554	$Fe_2(Al,Si)_4O_{10}(OH)_2Na_{0,3}·nH_2O$	Mon	2,5	$1–1\frac{1}{2}$	1,60	Argilomineral
Norbegita, 523-525	$Mg_3(SiO_4)(F,OH)_2$	Ort	3,1–3,2	6	1,57	Ver condrodita
Noseana[9], 576-577	$Na_8(AlSiO_4)_6SO_4·H_2O$	Iso	2,3±	6	1,50	Um feldspatoide
Novelo de algodão, 446-447						Ver ulexita
O						
Ocre vermelho, 404-405						Ver hematita
Olho-de-gato[10], 564-565						Ver crisoberilo e quartzo
Olho-de-tigre, 564-565						Material gemológico castanho com chatoyance; ver crocidolita e quartzo
Oligoclásio, 574-575	$Ab_{90}An_{10}$-$Ab_{70}An_{30}$	Tric	2,65	6	1,54	Membro da série dos plagioclásios
Olivina, 71, 592-593	$(Mg,Fe)_2SiO_4$	Ort	3,27–4,37	$6\frac{1}{2}–7$	1,69	Mineral formador de rocha, de cor verde
Onfacita, 539-540	$(Ca,Na)(Mg,Fe,Al)Si_2O_6$	Mon	3,2–3,4	5–6	1,67–1,70	Em eclogito, verde do pixídio
Ônix, 566-567						Calcedônia em camadas
Opala, 568-569, 589, 601-602	$SiO_2·nH_2O$	Amor	2,0–2,25	5–6	1,44	Fratura concoidal

[1] N. de R. T.: Sinônimo de askanita.
[2] N. de R. T.: Sinônimo de vorobyevita, rosterita.
[3] N. de R. T.: Sinônimo de *mica branca, muscovita.*
[4] N. de R. T.: Chamado também de porcelanita.
[5] N. de R. T.: Chamado também de jade-neozelandês, jade-siberiano, jade verdadeiro, pedra-de-flecha.
[6] N. de R. T.: Também grafada como niquelina e niquelita, formas menos preferíveis.
[7] N. de R. T.: Também denominado de salitre, salitre-da-índia, sal pétreo.
[8] N. de R. T.: Chamado também de cloropala, gramenita, pinguita, morencita.
[9] N. de R. T.: Também grafada como noselita.
[10] N. de R. T.: Sinônimo de *cimofana, olho-de-cobra, olho-de-gato-cingalês, olho-de-gato-do-ceilão, olho-de-gato-indiano, olho-de-gato-oriental, olho-de-gato-precioso, olho-de-peixe.*

Nome, página	Composição	Sist. Crist.	d	D	n	Observações
Ortita, 529-530						Ver allanita
Ortoclásio, 570, 572	$KAlSi_3O_8$	Mon	2,57	6	1,52	Feldspato potássico de média temperatura
Ortoferrossilita, 534-535	$FeSiO_3$	Ort	3,9	6	1,79	Membro final da séria dos ortopiroxênios (=ferrossilita)
Ouro, 366-367	Au	Iso	15- 19,3	$2\frac{1}{2}$–3	—	Amarelo, mole
Ouro-pigmento[1], 387-388	As_2S_3	Mon	3,49	$1\frac{1}{2}$–2	2,8	Cliv. {010}; amarelo
P						
Paládio, 370-371	Pd	Iso	11,9	$4\frac{1}{2}$–5	—	Ver platina
Paragonita, 555-556	$NaAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$	Mon	2,85	2	1,60	Similar à moscovita
Pargasita, 546-547	$NaCa_2Fe_4(Al,Fe)Al_2Si_6O_{22}(OH)_2$	Mon	3–3,5	$5\frac{1}{2}$	1,62	Ver hornblenda
Patronita, 458-459	VS_4	Mon				Minério de vanádio
Pechblenda, 410-411						Uraninita maciça
Pectolita, 542-543	$NaCa_2(SiO_3)_3O(OH)$	Tric	2,8	5	1,60	Cristais aciculares
Pedra canela, 518						Ver grossulária
Pedra da lua[2], 570, 572						Ver adulária, albita e ortoclásio
Pedra-da-fada[3], 523-524						Ver estaurolita
Pedra-de-Cairngorm[4], 564-565	SiO_2					Quartzo-enfumaçado
Pedra-de-sangue[5], 566-567						Calcedônia verde e vermelha
Pedra do sol[6], 574-575						Ver oligoclásio
Pedra-ímã[7], 413-414						Ímã natural
Pedra-sabão, 552, 554						Ver talco
Pedra-ume[8], 452-453						Ver alunita
Pennantita[9], 560, 562-563					1,66	Ver clorita
Pentlandita, 384-386	$(Fe,Ni)_9S_8$	Iso	4,6–5,0	$3\frac{1}{2}$–4	—	Geralmente com pirrotita
Periclásio[10], 402-404	MgO	Iso	3,56	$5\frac{1}{2}$	1,73	Cliv. {001}, cúbica
Peridoto[11], 514						Olivina gemológica
Peristerita, 504						Intercrescimento entre Ab_{98} e Ab_{85}; "pedra-da-lua"
Perovskita, 406, 408	$CaTiO_3$	Ort	4,03	$5\frac{1}{2}$	2,38	Cristais pseudo-isométricos
Perthita[12], 503						Intercrescimento grosso de feldspato potássico e albita
Petalita, 577-578	$Li(AlSi_4O_{10})$	Mon	2,4	6–$6\frac{1}{2}$	1,51	Cliv. {001 }{201 }
Petzita, 368-369	$(Ag,Au)_2Te$	Iso	8,7–9,0	$2\frac{1}{2}$–3	—	Cinzento do aço a preto do ferro
Phillipsita-K	$(K,Ca_{0,5},Na)_9(Al_9Si_{27}O_{72})\cdot\sim_{24}H_2O$	Mon	2,2	$4\frac{1}{2}$–5	1,50	Uma zeólita
Piemontita, 528-529	$Ca_2MnAl_2O(SiO_4)(Si_2O_7)(OH)$	Mon	3,4	$6\frac{1}{2}$	1,75–1,81	Castanho-avermelhado
Pigeonita, 536-537	$\sim Ca_{0,25}(Mg,Fe)_{1,75}Si_2O_6$	Mon	3,30–3,46	6	1,64–1,72	Piroxênio de alta temperatura
Pirargirita, 393-394	Ag_3SbS_2	Hex	5,85	2–$2\frac{1}{2}$	3,08	Prata-rubi escura
Pirita, 388-390	FeS_2	Iso	5,02	6–$6\frac{1}{2}$	—	Cristais estriados
Pirita de ferro branca, 389-391						Ver marcassita
Pirocloro, 417-418	$(Ca,Na)_2(Nb,Ta)_2O_6(O,OH,F)$	Iso	4,3±	5	—	Usualmente metamicto
Pirofanita, 406, 408	$MnTiO_3$	Hex	4,54	5–6	2,48	Cliv. {$22\bar{2}1$}

[1] N. de R. T.: Denominado também de ouro-pimenta, orpimenta.
[2] N. de R. T.: Também conhecido por hecatolita, opala-do-ceilão, pedra-soda.
[3] N. de R. T.: Também conhecida como grenatita, pedra-da-sorte, pedra-da-cruz.
[4] N. de R. T.: Sinônimo de *quarto-enfumaçado*.
[5] N. de R. T.: Sinônimo de *heliotrópio, jaspe-oriental, jaspe-sanguíneo, jaspe-de-sangue*.
[6] N. de R. T.: Conhecida também como heliolita.
[7] N. de R. T.: *Lodestone* significa pedra-de-filão ou pedra-ímã (como dicionarizado em BRANCO, P. de M. *Dicionário de mineralogia e gemologia*. São Paulo: Oficina de Textos, 2008), ímã natural, não tem tido tradução para o português.
[8] N. de R. T.: Sinônimo de *alumbre, alume, alúmen*.
[9] N. de R. T.: Sinônimo de grovesita.
[10] N. de R. T.: Também chamado de periclasita.
[11] N. de R. T.: Também denominado de peridoto-brasileiro, peridoto-cingalês, peridoto-do-ceilão.
[12] N. de R. T.: Grafada também na forma menos preferível e mais utilizada pertita.

Nome, página	Composição	Sist. Cryst.	d	D	n	Observações
Pirofilita, 554-555	$Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$	Mon	2,8	1–2	1,59	Maciço ao tato; hábito micáceo
Pirolusita, 408-410	MnO_2	Tet	4,75	1–2	—	Preto fuliginoso
Piromorfita, 432-433, 458-459	$Pb_5(PO_4)_3Cl$	Hex	7,04	$3\frac{1}{2}$–4	2,06	Brilho adamantino
Piropo, 518	$Mg_3Al_2Si_3O_{12}$	Iso	3,58	7	1,71	Uma granada
Piroxênio, 534-535						Um grupo de minerais
Piroxenoide, 540-541						Um grupo de minerais
Plagioclásio, 572-573	$Ab_{100}An_0$-Ab_0An_{100}	Tric	2,62–2,76	6	1,53–1,59	Série de feldspatos de sódio e cálcio
Plancheíta, 563-565	$Cu_8(Si_4O_{11})_2(OH)_2 \cdot H_2O$	Ort	3,3	$5\frac{1}{2}$	1,66	Fibroso, mamelonado, azul
Platina, 370-371	Pt	Iso	14–19	4–$4\frac{1}{2}$	—	Cinzento do aço com brilho reluzente; maleável
Pleonasto, 411-412						Espinélio de ferro
Polialita, 421, 423	$K_2Ca_2Mg(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$	Tric	2,78	$2\frac{1}{2}$–3	1,56	Sabor amargo
Polucita, 575-576	$CsAlSi_2O_6 \cdot H_2O$	Iso	2,9	$6\frac{1}{2}$	1,52	Incolor; em pegmatitos
Powellita, 453-454	$CaMoO_4$	Tet	4,23	$3\frac{1}{2}$–4	1,97	Fluorescência amarela
Prásio, 566-567						Verde fosco; quartzo microcristalino
Prata, 368-369	Ag	Iso	10,5	$2\frac{1}{2}$–3	—	Branca, maleável
Prata córnea, 421, 423						Ver cloroargirita
Prata vermelha, 393-394						Ver pirargirita e proustita
Prehnita, 560, 563	$Ca_2Al(AlSi_3O_{10})(OH)_2$	Ort	2,8–2,95	6–$6\frac{1}{2}$	1,63	Cristais tabulares, verde
Proustita[1], 393-394	Ag_3AsS_3	Hex	5,57	2–$2\frac{1}{2}$	3,09	Prata-rubi clara
Pseudobrookita, 406, 408	Fe_2TiO_5					Ver ilmenita
Pseudofita, 601-602						Clorita de forma maciça; substituta do jade
Pseudoleucita, 574-575						Ver leucita
Pseudowollastonita, 540-541	$CaSiO_3$	Tric				Wollastonita de alta temperatura
Psilomelano[2], 418-419						Ver romanechita
Q						
Quartzo, 563-565, 591, 601-602	SiO_2	Hex	2,65	7	1,54	Fratura concoidal
Quartzo enfumaçado, 564-565	SiO_2					Castanho a preto
Quartzo rosa, 564-565	SiO_2					Quartzo róseo
Quiastolita[3], 521						Variedade da andaluzita
R						
Ramsayita, 526-527	$Na_2Ti_2Si_2O_9$	Ort	3,43	6	2,01	Raro silicato de titânio em rochas alcalinas
Realgar, 386-387	AsS	Mon	3,48	$1\frac{1}{2}$–2	2,60	Cliv. {010}; vermelho
Riebeckita, 548-550	$Na_2Fe_3^{+2}Fe_2^{+3}Si_8O_{22}(OH)_2$	Mon	3,4	5	1,66–1,71	Anfibólio azulado; pode ser fibroso
Ringwoodita, 514	Mg_2SiO_4					Polimorfo de alta pressão da olivina
Rodocrosita[4], 436-437	$MnCO_3$	Hex	3,5–3,7	$3\frac{1}{2}$–4	1,82	Cliv. {10$\bar{1}$1}; róseo
Rodolita, 518						Granada vermelha-rósea pálida a púrpura
Rodonita, 541-542	$MnSiO_3$	Tric	3,4–3,7	$5\frac{1}{2}$–6	1,73–1,75	Pirexenoide róseo
Romanechita, 418-419	$(Ba,H_2O)_2(Mn^{+4},Mn^{+3})_5O_{10}$	Ort	3,7–4,7	5–6	—	Botrioide; conhecido antigamente como psilomelano
Roscoelita, 458-459	$KV_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$	Mon	2,97	$2\frac{1}{2}$	1,69	Mica de vanádio
Rubelita, 533-534						Turmalina vermelha a rósea
Rubi, 402-404, 589, 600-601						Coríndon gemológico vermelho
Rubi balas, 411-413						Espinélio gemológico vermelho
Rutilo, 406, 408	TiO_2	Tet	4,18–4,25	6–$6\frac{1}{2}$	2,61	Brilho adamantino; castanho-avermelhado

[1] N. de R. T.: Também grafada na forma menos preferível *prustita*.
[2] N. de R. T.: Sinônimo de psilomelanita.
[3] N. de R. T.: Conhecida também como *crucita*, *pedra-de-cruz*.
[4] N. de R. T.: Sinônimo de dialogita, espato de manganês, rosa-inca.

Nome, página	Composição	Sist. Crist.	d	D	n	Observações
S						
Safira, 402-404						Coríndon gemológico
Sal pétreo, 443-444						Ver nitro
Sal-de-epsom, 451-452						Ver epsomita
Sal-gema, 420-421						Ver halita
Sanidina, 570, 572	$(K,Na)AlSi_3O_8$	Mon	2,56–2,62	6	1,53	Feldspato potássico de alta temperatura
Saponita, 552, 554	$(Mg,Fe)_3(Al,Si)_4O_{10}(OH)_2$-$(\frac{1}{2}Ca,Na)_{0,3}\cdot 4H_2O$	Mon	2,5	$1-1\frac{1}{2}$	1,52	Argilomineral
Sárdio, 566-567						Calcedônia castanha
Sardônix[1], 566-567						Ônix com sárdio
Scheelita, 453-454	$CaWO_4$	Tet	5,9–6,1	$4\frac{1}{2}-5$	1,92	Cliv. {101}
Schorlita[2], 533-534						Turmalina de alumínio, ferro e sódio
Scorzalita, 459-460	$(Fe,Mg)Al_2(PO_4)_2(OH)_2$	Mon	3,35	$5\frac{1}{2}-6$	1,67	Azul; ver lazulita
Selenita, 450-451						Gipsita incolor com boa transparência
Sericita, 554-555						Moscovita com granulação fina
Serpentina,548-550	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$	Mon / Ort	2,3	3–5	1,55	Verde a amarelo; ceroso a sedoso (quando fibroso)
Shattuckita, 563-565	$Cu_5(SiO_3)_4(OH)_2$	Ort	3,8	—	1,78	Azul
Siderita[3], 435-436	$FeCO_3$	Hex	3,96	$3\frac{1}{2}-4$	1,88	Cliv. {$10\bar{1}1$}
Sílex[4], 566-567	SiO_2	—	2,65	7	1,54	Quartzo microcristalino
Sillimanita[5], 521	Al_2SiO_5	Ort	3,23	6–7	1,66	Cliv. {010} perfeita
Silvanita, 368-369	$(Au,Ag)Te_2$	Mon	8,0–8,2	$1\frac{1}{2}-2$	—	Cliv. {010} perfeita
Silvita, 422	KCl	Iso	1,99	2	1,49	Clivagem cúbica; sabor amargo
Sinhalita, 446-447	$Mg(Al,Fe)BO_4$	Ort	3,48	$6\frac{1}{2}$	1,70	Mineral gemológico castanho
Skutterudita[6], 392-393	$CoAs_{2-3}$	Iso	6,5 ± 0,4	$5\frac{1}{2}-6$	—	Branco do estanho
Smithsonita, 437-438	$ZnCO_3$	Hex	4,30–4,45	$4-4\frac{1}{2}$	1,85	Reniforme; diversas cores
Sodalita, 576-577	$Na_8(AlSiO_4)_6Cl_2$	Iso	2,15–2,30	$5\frac{1}{2}-6$	1,48	Usualmente azul
Sperrylita, 370-371	$PtAs_2$	Iso	10,50	6–7	—	Ver platina
Spessartita, 518	$Mn_3Al_2Si_3O_{12}$	Iso	4,19	7	1,80	Uma granada
Starlita, 592-593						Azul, zircão tratado termicamente
Stishovita, 499	SiO_2	Tet	4,35	7	1,80	Em crateras de meteoritos; forma de quartzo de alta pressão
Stolzita, 431-432	$PbWO_4$	Tet	7,9–8,3	$2\frac{1}{2}-3$	2,27	Cliv. {001}{011}
Sudoíta, 560, 562-563	$Mg_2(Al,Fe^{+3})_3Si_3AlO_{10}(OH)_8$	Mon				Membro do grupo das cloritas
T						
Talco, 552, 554	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$	Mon	2,7–2,8	1	1,59	Ao tato sensação de untuoso; séctil
Tantalita (ferro), 416-417	$(Fe,Mn)Ta_2O_6$	Ort	6,5±	6	—	Ver ferrotantalita[118]
Tanzanita, 528-529						Zoisita gemológica azul
Tefroíta, 542-543	Mn_2SiO_4	Ort	4,1	6	1,70–1,80	Uma olivina
Tenita, 370-371	Fe-Ni	Iso	7,8–8,2	5	—	Em meteoritos
Tennantita, 393-394	$Cu_{12}As_4S_{13}$	Iso	4,6–5,1	$3-4\frac{1}{2}$	—	Em tetraedros
Tenorita, 402-404	CuO	Tric	6,5	3–4	—	Preto
Terra de diatomáceas, 568-569						Ver opala
Tetraedrita, 393-394	$Cu_{12}Sb_4S_{13}$	Iso	4,6–5,1	$3-4\frac{1}{2}$	—	Em tetraedros

[1] N. de R. T.: Também grafado como sardônio.
[2] N. de R. T.: Também conhecido como afrizita.
[3] N. de R. T.: Conhecida também como *calibita*.
[4] N. de R. T.: *Sinônimo de pederneira.*
[5] N. de R. T.: Também grafado nas formas não preferíveis *silimanita, sillimanite.*
[6] N. de R. T.: Grafada também como *escuterudita.*

Nome, página	Composição	Sist. Crist.	d	D	n	Observações
Thomsonita, 582-583	$NaCa_2(Al_5Si_5O_{20})\cdot 6H_2O$	Ort	2,3	5	1,52	Uma zeólita
Tincalconita, 444, 446	$Na_2B_4O_5(OH)_4\cdot 3H_2O$	Hex	1,88	1	1,46	Alteração de bórax
Titanita, 525-526	$CaTiO(SiO_4)$	Mon	3,40–3,55	$5-5\frac{1}{2}$	1,91	Cristais configurados em cunha; antigamente conhecida como esfênio
Todorokita, 418-419	$(Mn,Ca,Mg)Mn_3O_7\cdot H_2O$					Ver romanechita
Topázio, 522-523, 590	$Al_2SiO_4(F,OH)_2$	Ort	3,4–3,6	8	1,61–1,63	Cliv. {001} perfeita
Torbernita, 461-462	$Cu(UO_2)_2(PO_4)_2\cdot 8\text{–}12H_2O$	Tet	3,22	$2-2\frac{1}{2}$	1,59	Verde
Torianita, 410-411, 411-412	ThO_2	Iso	9,7	$6\frac{1}{2}$	—	Cinzento-escuro, preto-acastanhado
Torita, 520	$ThSiO_4$	Tet	5,3	5	1,8	Castanho a preto; radioativa
Travertino, 433-434						Ver calcita
Tremolita, 544, 546	$Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$	Mon	3,0–3,2	5–6	1,61	Cliv. {110}; branco a verde-claro
Tridimita, 568-569	SiO_2	Mon / Ort	2,26	7	1,47	Em rochas vulcânicas
Trifilita[1], 454-455	$Li(Fe,Mn)PO_4$	Ort	3,42–3,56	$4\frac{1}{2}-5$	1,69	Cliv. {001} {010}
Troilita, 383-384	FeS	Hex	4,7	4	—	Em meteoritos
Trona, 443-444	$Na_3H(CO_3)_2\cdot 2H_2O$	Mon	2,13	3	1,49	Sabor alcalino
Troostita, 513						Willemita manganífera
Tsavorita, 591						Granada gemológica verde-esmeralda
Tschermakita, 546-547	$Ca_2Mg_3(Al,Fe)_2Al_2Si_6O_{22}(OH)_2$					Ver hornblenda
Tufa, 433-434						Ver calcita
Turmalina, 532-533, 591	$(Na,Ca)(Fe,Li,Mg,Al)_3$-$(Al,Fe,Mn)_6(BO_3)_3(Si_6O_{18})$ $(OH)_3(OH,F,O)$	Hex	3,0–3,25	$7-7\frac{1}{2}$	1,64–1,68	Seções transversais trigonais e fratura concoidal
Turquesa, 460-461, 591, 602-603	$CuAl_6(PO_4)_4(OH)_8\cdot 4H_2O$	Tric	2,6–2,8	6	1,62	Verde-azul claro; material gemológico
Tyuyamunita[2], 461-462	$Ca(UO_2)_2(VO_4)_2\cdot 5\text{–}8\frac{1}{2}H_2O$	Ort	3,7–4,3	2	1,86	Amarelo; radiativo; alteração secundária
U						
Ulexita, 446-447	$NaCaB_5O_6(OH)_6\cdot 5H_2O$	Tric	1,96	$1-2\frac{1}{2}$	1,50	"Bolas de algodão"; fibra óptica
Ulvoespinélio, 414-415	Fe_2TiO_4	Iso	4,78	$7\frac{1}{2}-8$	—	Comumente como exsolução na magnetita
Uraninita, 410-411	UO_2	Iso	7,5–9,7	$5\frac{1}{2}$	—	Brilho resinoso, radioativo
Uvarovita, 518	$Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$	Iso	3,90	$7\frac{1}{2}$	1,87	Granada verde rara
Uytenbogaardita, 368-369	Ag_3AuS_3					Minério de ouro raro
V						
Vanadinita[3], 458-459	$Pb_5(VO_4)_3Cl$	Hex	6,9	3	2,25–2,42	*Brilho adamantino; vermelho a amarelo*
Variscita, 460-461	$Al(PO_4)\cdot 2H_2O$	Ort	2,57	$3\frac{1}{2}-4\frac{1}{2}$	1,58	Verde, maciço
Verde-antigo[4], 550-552						Mármore e serpentina verde
Verdelita[5], 532-533						Turmalina verde
Verdito, 601-602						Material rochoso verde contendo fuchsita; substituto do jade gemológico
Vermiculita, 558-559	$(Mg,Ca)_{0,3}(Mg,Fe,Al)_{3,0}$-$(Al,Si)_4O_{10}(OH)_4\cdot 8H_2O$	Mon	2,4	$1\frac{1}{2}$	1,55–1,58	Biotita alterada
Vesuvianita, 529-530	$Ca_{19}(Al,Mg,Fe)_{13}(Si_2O_7)_4$-$(SiO_4)_{10}(O,OH,F)_{10}$	Tet	3,35–3,45	$6\frac{1}{2}$	1,70–1,75	Cristais prismáticos; antigamente conhecido como idiocrásio
Vivianita, 459-460	$Fe_3(PO_4)_2\cdot 8H_2O$	Mon	2,58–2,68	$1\frac{1}{2}-2$	1,60	Cliv. {010} perfeita
Volframita[6], 452-453	$(Fe,Mn)WO_4$	Mon	7,0–7,5	$4-4\frac{1}{2}$	—	Cliv. {010} perfeita, cristais tabulares

[1] N. de R. T.: Sinônimo de *tetrafilina, perovskina, trifilina*.
[2] N. de R. T.: Conhecido também como calciocarnotita.
[3] *N. de R. T.: Sinônimo de johnstonita.*
[4] N. de R. T.: Grafado também na forma menos preferível verde antique.
[5] N. de R. T.: Também conhecido como esmeralda-brasileira, esmeralita.
[6] N. de R. T.: Também chamada de *tungstita, volframina* e grafada na forma menos preferível *wolframita*.

Nome, página	Composição	Sist. Crist.	d	D	n	Observações
W						
Wad, 408-410						Minério de manganês; mistura de minerais de manganês
Wadsleíta, 514	Mg_2SiO_4					Polimorfo de olivina de alta pressão
Wavellita, 459-460	$Al_3(PO_4)_2(OH)_3{\cdot}5H_2O$	Ort	2,36	$3\frac{1}{2}$–4	1,54	Agregados radiados
Wernerita, 577-578					1,55–1,60	Ver escapolita
Willemita, 513	Zn_2SiO_4	Hex	3,9–4,2	$5\frac{1}{2}$	1,69	De Franklin, Nova Jersey
Witherita, 439-440	$BaCO_3$	Ort	4,3	$3\frac{1}{2}$	1,68	Efervesce no HCl
Wollastonita, 540-541	$CaSiO_3$	Tric	2,8–2,9	5 – $5\frac{1}{2}$	1,63	Cliv. {010}{001} perfeitas
Wulfenita, 453-454	$PbMoO_4$	Tet	6,8±	3	2,40	Vermelho-alaranjado
Wurtzita, 380, 382	ZnS	Hex	3,98	4	2,35	Polimorfo da esfalerita
X						
Xantofilita, 558-559	$Ca(Mg,Al)_{3-2}(Al_2Si_2O_{10})(OH)_2$	Mon	3–3,1	$3\frac{1}{2}$	1,65	Mica quebradiça
Z						
Zeólita, 579-580						Um grupo de minerais
Zincita, 402-404	ZnO	Hex	5,68	4	2,01	De Franklin, Nova Jersey
Zircão, 518-519, 592	$ZrSiO_4$	Tet	4,68	$7\frac{1}{2}$	1,92–1,96	Comumente em cristais pequenos
Zoisita, 528-529	$Ca_2Al_3O(SiO_4)(Si_2O_7)(OH)$	Ort	3,35	6	1,69	Cinzento, castanho-verde, metamórfico

Índice

UNIDADES, SÍMBOLOS E FATORES DE CONVERSÃO

Comprimento

metro (m)	3,28083 pés = 39,370 polegadas = 100 cm = 10^{10} Å
centímetro (cm)	1 cm = 10^{-2} m, ou 0,01 m
milímetro (mm)	1 mm = 10^{-3} m = 0,0394 polegadas
micrômetro (μm)	1 μm = 10^{-6} m = 10^{-3} mm = 10^{4} Å
nanômetro (nm)	1 nm = 10^{-9} m = 10^{-7} cm = 10 Å
angstrom (Å)	1 Å = 10^{-8} cm = 10^{-4} um = 10^{-1} nm ou 0,1 nm
(polegada)	1 polegada = 2,54 cm
(pé)	1 pé = 30,48 cm

Volume

litro (L ou l)	1 litro = 1.000 cm^3 = 1,0567 quartos (U.S.)
centímetro cúbico (cm^3)	
angstrom cúbico ($Å^3$)	

Concentração química

porcentagem em peso (wt %)
porcentagem molecular (mole %)
porcentagem em volume (vol %)
partes por milhão (ppm)
partes por bilhão (ppb)

Temperatura

grau Celsius (°C)	5/9 (°F – 32); F = Farenheit
grau Kelvin (K)	K = °C + 273,15; C = Celsius
	Zero absoluto = -273,15°C

Pressão

bar	1 bar = 0,9869 atm = 10^5 Pa
kilobar (kbar)	986,9 atm = 10^3 bar = 10^8 Pa = 0,1GPa
pascal (Pa)	1 Pa = 10^{-5} bar
atmosfera (atm)	1 atm = 760 mm Hg

Peso específico = massa por unidade de volume

p.ex., *gramas por centímetro cúbico* (g/cm^3)
quilogramas por metro cúbico (kg/m^3)

Índices de Miller e Notação de difração

símbolo de face: $(h\ k\ l)$
símbolo de forma: $\{h\ k\ l\}$
símbolo de zona ou aresta $[h\ k\ l]$
símbolo de difração: $h\ k\ l$
espaçamento interplano (d); p.ex., $d_{h\,k\,l}$

Medidas da cela unitária

comprimento da aresta (a, b, c)
ângulos (α, β, γ)

Parâmetros ópticos

índices de refração (n; ϵ, ω; α, β, γ)
ângulo axial óptico ($2V$)
ângulo de extinção (X, Y ou $Z \wedge a$ ou c)

Ângulo

radiano (ra)	1 ra = 57,296 graus

Unidades métricas e seus prefixos

Prefixo	Símbolo	Múltiplo ou submúltiplo	Notação
zeta	Z		10^{21}
exa	E		10^{18}
peta	P		10^{15}
tera	T	1.000.000.000.000	10^{12}
giga	G	1.000.000.000	10^{9}
mega	M	1.000.000	10^{6}
kilo	k	1.000	10^{3}
hecto	h	100	10^{2}
deca	da	10	10^{1}
		1	10^{0}
deci	d	0,1	10^{-1}
centi	c	0,01	10^{-2}
mili	m	0,001	10^{-3}
micro	μ	0,000 001	10^{-6}
nano	n	0,000 000 001	10^{-9}
pico	p	0,000 000 000 001	10^{-12}
femto	f		10^{-15}
atto	a		10^{-18}
zepto	z		10^{-21}

OS OITO ELEMENTOS MAIS COMUNS NA CROSTA DA TERRA (ver Figura 3.2)

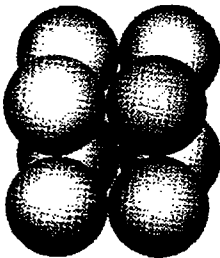
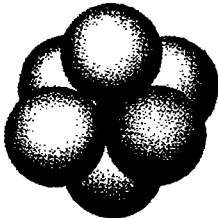
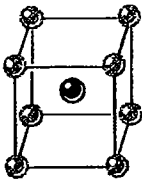
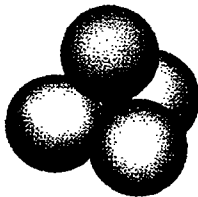
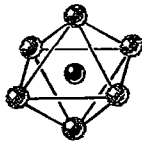
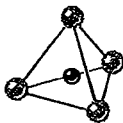
Elemento	Peso percentual sobre o total	Elemento	Volume percentual sobre o total
O	46,00	O	~94
Si	27,72	K	
Al	8,13	Na	
Fe	5,00	Ca	
Ca	3,63	Si	~6
Na	2,82	Al	no total
K	2,59	Fe	
Mg	2,09	Mg	
Total	98,59		

PESOS MOLECULARES DE COMPONENTES COMUNS EM SILICATOS (ver também Tabela 3.2)

SiO_2	60,08	MnO	70,94
TiO_2	79,90	MgO	40,30
Al_2O_3	101,96	Na_2O	61,98
FeO	71,85	K_2O	94,20
Fe_2O_3	159,69	H_2O	18,02
CaO	56,08		

ÍONS MAIS COMUNS E SUAS COORDENAÇÕES E RAIOS

(O número entre colchetes é o **N.C.** = número de coordenação.) Ver a Tabela 3.8 para uma lista completa.

Íon	N.C. com o oxigênio		Raio iônico Å
O^{-2}			1,36 [3]
K^{+}	8–12		1,51 [8]–1,64 [12]
Na^{+}	8–6	Cúbico a octaédrico	1,18 [8]–1,02 [6]
Ca^{+2}	8–6		1,12 [8]–1,00 [6]
Mn^{+2}	6	Octaédrico	0,83 [6]
Fe^{+2}	6		0,78 [6]
Mg^{+2}	6		0,72 [6]
Fe^{+3}	6		0,65 [6]
Ti^{+4}	6		0,61 [6]
Al^{+3}	6		0,54 [6]
Al^{+3}	4	Tetraédrico	0,39 [6]
Si^{+4}	4		0,26 [6]
P^{+4}	4		0,17 [6]
S^{+6}	4		0,12 [6]

Coordenação cúbica

Coordenação octaédrica

Coordenação tetraédrica

Abreviaturas selecionadas de minerais*

(A partir de Kretx,1983; Spear,1993; e Winter, 2001)

Act	Actinolita	Dol	Dolomita	Mc	Microclínio
Ab	Albita	Drv	Dravita	Mo	Molibdenita
Aln	Allanita	Elb	Elbaíta	Mnz	Monazita
Alm	Almandina	Em	Enstatita (orto)	Mnt	Montmorillonita
Als	Aluminossilicato	Ep	Epídoto	Ms	Moscovita
Anl	Analcima	Esp	Escapolita	Nr	Natrolita
And	Andaluzita	Ef	Esfalerita	Ne	Nefelina
Ads	Andesina	Efn	Esfênio	Olg	Oligoclásio
Adr	Andradita	Epl	Espinélio	Ol	Olivina
Anf	Anfibólio	Epd	Espodumênio	Onf	Onfacita
Ant	Anidrita	Et	Estaurolita	Oan	Ortoanfibólio
Ank	Ankerita	Etb	Estilbita	Or	Ortoclásio
Na	Anortita	Fa	Faialita	Opx	Ortopiroxênio
Atg	Antigorita	Fsk	Feldspato-K	Pg	Paragonita
Atl	Antofilita	Fac	Ferroactinolita	Per	Periclásio
Ap	Apatita	Fs	Ferrossilita	Prv	Perovskita
Arg	Aragonita	Flg	Flogopita	Pgt	Pigeonita
Aug	Augita	Fl	Fluorita	Pi	Pirita
Brt	Barita	Fo	Forsterita	Prl	Pirofilita
Brl	Berilo	Gn	Galena	Prp	Piropo
Bt	Biotita	Ged	Gedrita	Po	Pirrotita
Bn	Bornita	Gp	Gipsita	Pl	Plagioclásio
Brc	Brucita	Gln	Glaucofano	Pmp	Pumpellyíta
Can	Ca-Clinoanfibólio	Glt	Glauconita	Qtz	Quartzo
Cpx	Ca-Clinopiroxênio	Gt	Goethita	Rbk	Riebeckita
Cal	Calcita	Gr	Grafita	Rds	Rodocrosita
Cc	Calcocita	Grd	Granada	Rt	Rutilo
Ccp	Calcopirita	Grs	Grossulária	As	Sanidina
Cln	Caulinita	Gru	Grunerita	Srp	Serpentina
Cls	Celestita	Ha	Halita	Srl	Shorlita
Ci	Cianita	Hd	Hedenbergita	Sd	Siderita
Cen	Clinoenstatita	Hem	Hematita	Sil	Sillimanita
Cfs	Clinoferrossilita	Hul	Heulandita	Sps	Spessartita
Czo	Clinozoisita	Hbl	Hornblenda	Sti	Stishovita
Cl	Clorita	Ill	Illita	Tlc	Talco
Cld	Cloritoide	Ilm	Ilmenita	Tnt	Titanita
Coe	Coesita	Jd	Jadeíta	Toz	Topázio
Crd	Cordierita	Lab	Labradorita	Tr	Tremolita
Crn	Coríndon	Lmt	Laumontita	Trd	Tridimita
Cv	Covellita	Lws	Lawsonita	Tur	Turmalina
Ctl	Crisotilo	Lpd	Lepidolita	Vrm	Vermiculita
Crs	Cristobalita	Lct	Leucita	Ves	Vesuvianita
Crm	Cromita	Lz	Lizardita	Vo	Vollastonita
Cum	Cummingtonita	Mt	Magnetita	Zrc	Zircão
Di	Diopsídio	Mrg	Margarita	Zo	Zoisita

De Kretz, R. 1983. Symbols for Rock-forming minerals. *American Mineralogist*, p. 280-282. Spear, F.S.,1993. *Metamorphic Phase Equilibria and Pressure-Temperature-Time Paths*. Mineralogical Society of America. Winter, J.D. 2001. *An Introduction to Igneous and Metamorphic Petrology*. Prentice-Hall.

* N. de R.T.: Algumas abreviaturas foram adaptadas para a grafia do nome dos minerais em português. Manteve-se, o máximo possível, a relação entre letras da abreviatura e fonemas da língua inglesa. Também foi mantido o número de letras na abreviatura original, por exemplo, a abreviatura para "estaurolita" no original era "St" (de "Staurolita"); tendo sido adaptada para "Et".

REDE ESTEREOGRÁFICA COM 10 cm DE RAIO

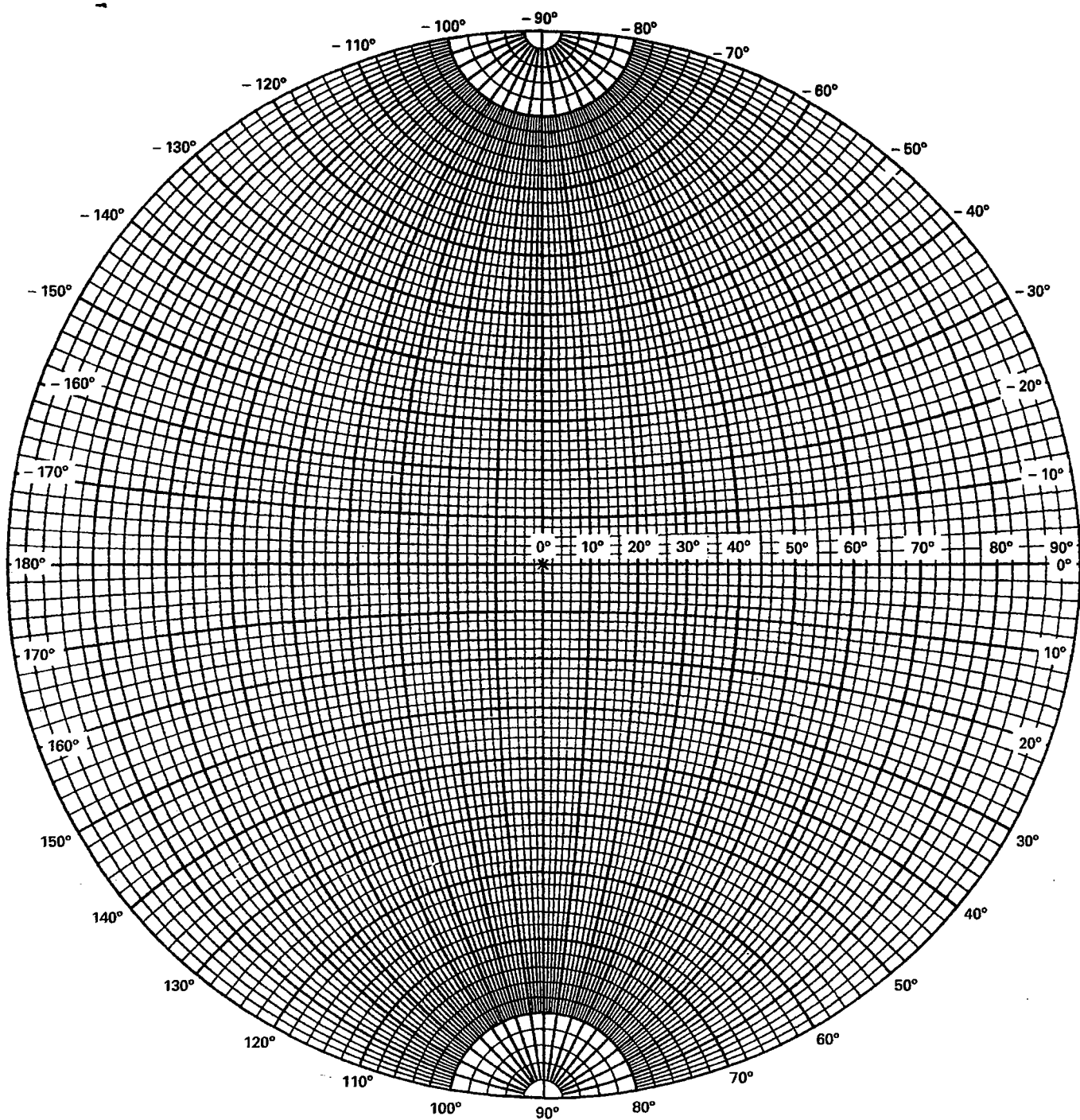
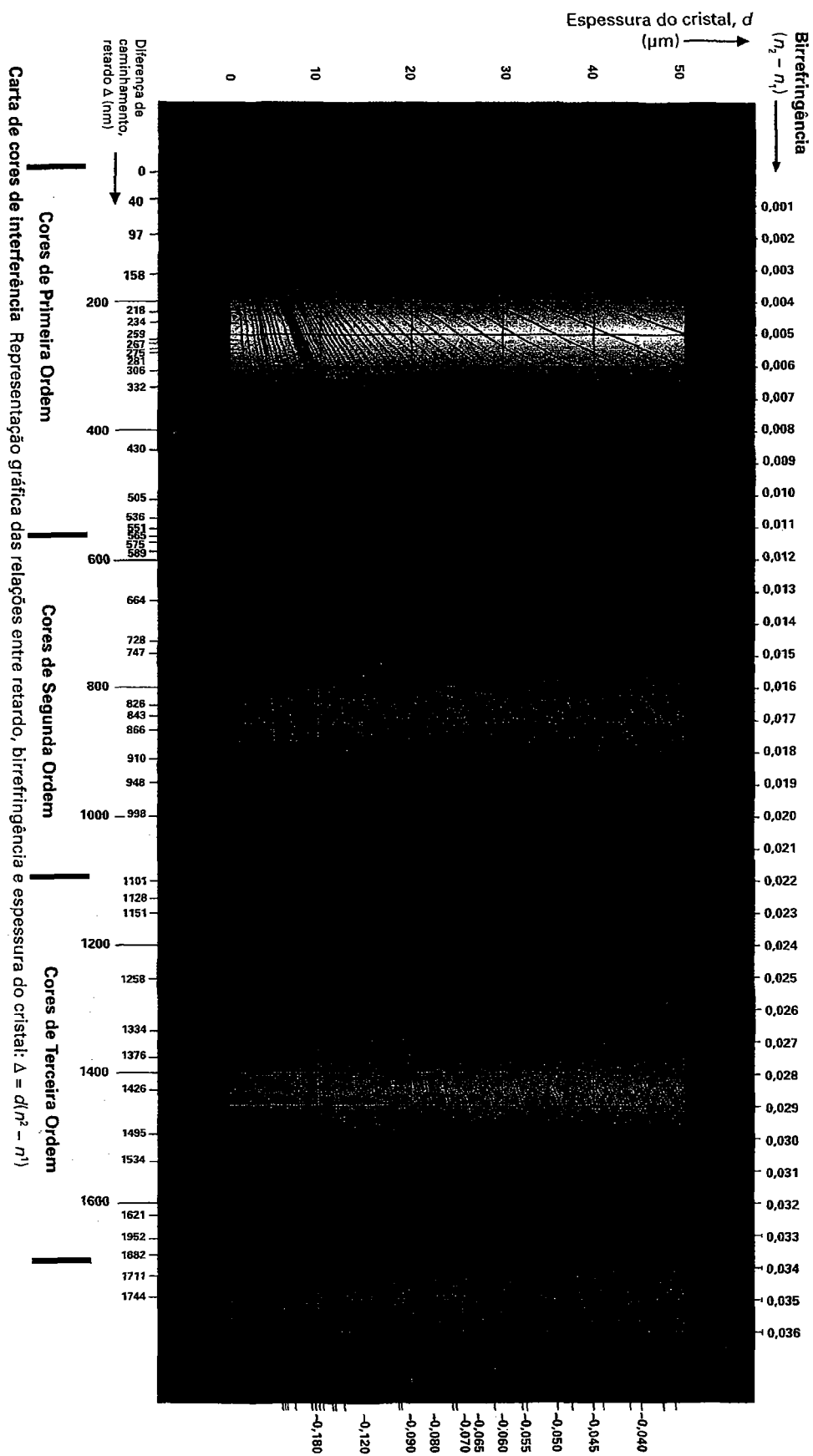



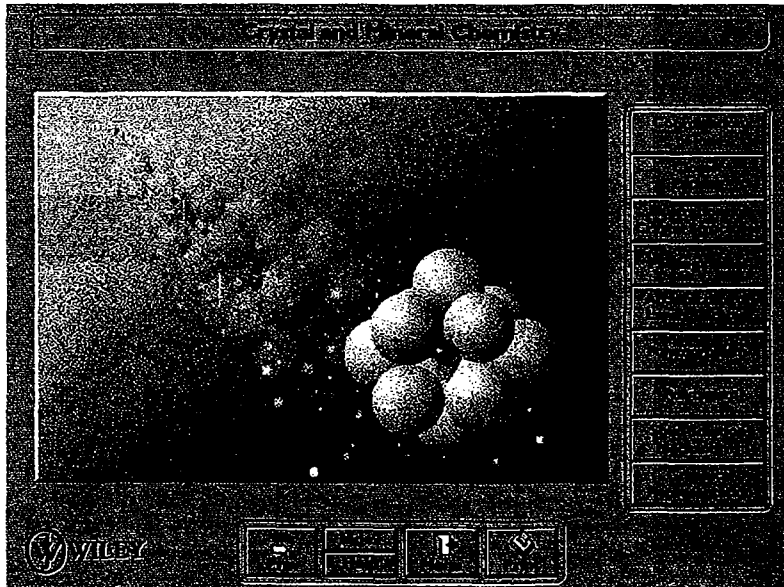
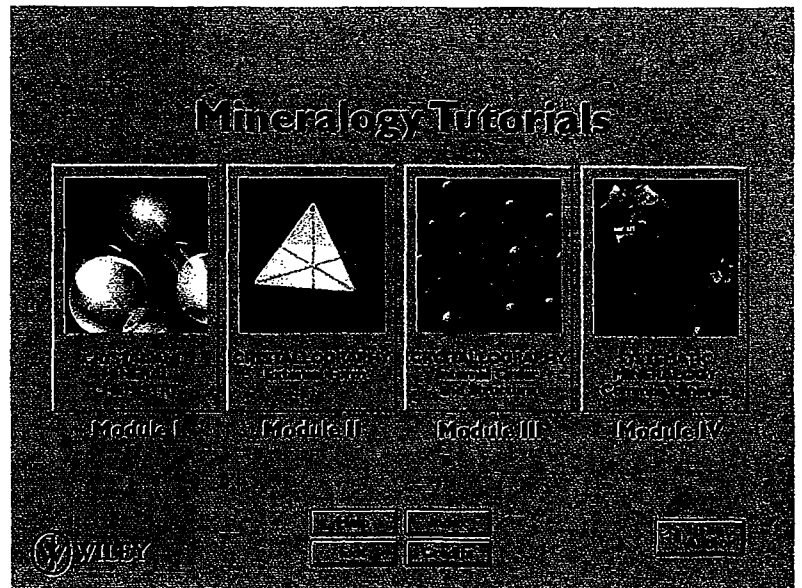
Tabela Periódica dos Elementos

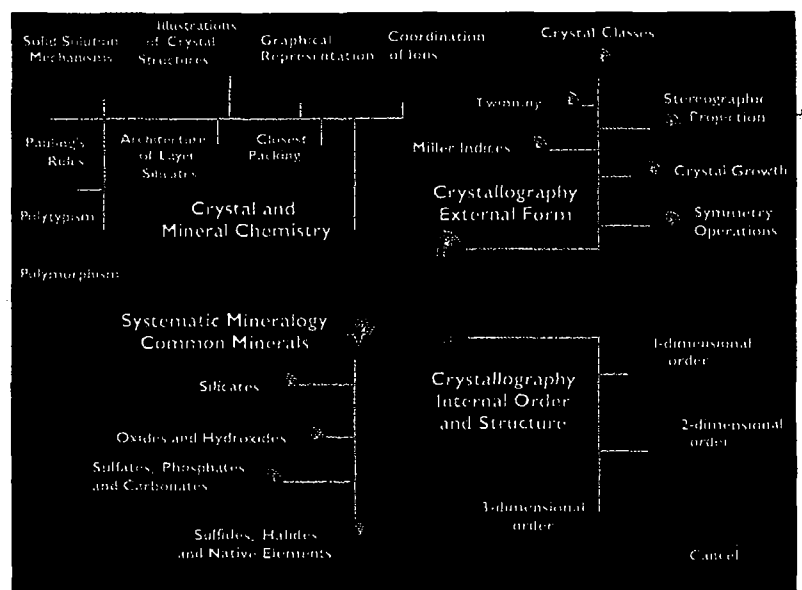
Série dos Lantanídeos: 58 Ce, 59 Pr, 60 Nd, 61 Pm, 62 Sm, 63 Eu, 64 Gd, 65 Tb, 66 Dy, 67 Ho, 68 Er, 69 Tm, 70 Yb, 71 Lu — 4f

Série dos Actinídeos: 90 Th, 91 Pa, 92 U, 93 Np — 6d; 94 Pu, 95 Am, 96 Cm, 97 Bk, 98 Cf, 99 Es, 100 Fm, 101 Md, 102 No, 103 Lr

Elementos metálicos — Elementos não metálicos — Gases inertes — Elementos que não ocorrem naturalmente

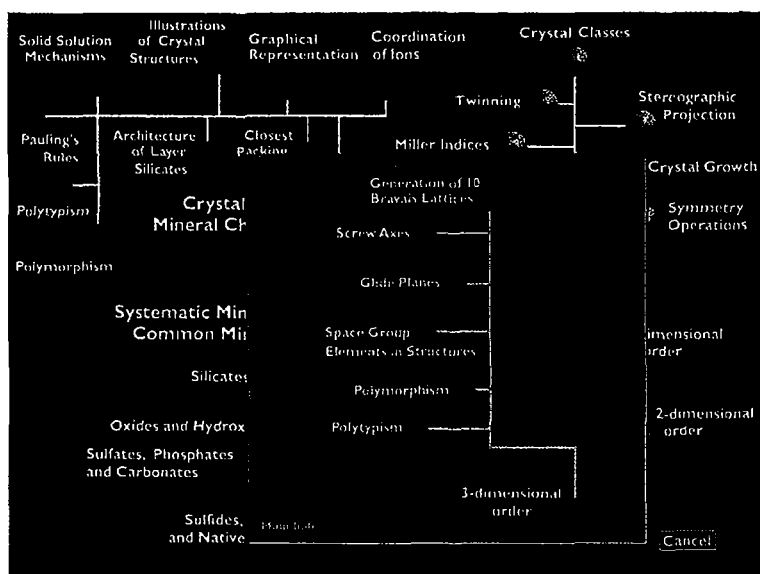
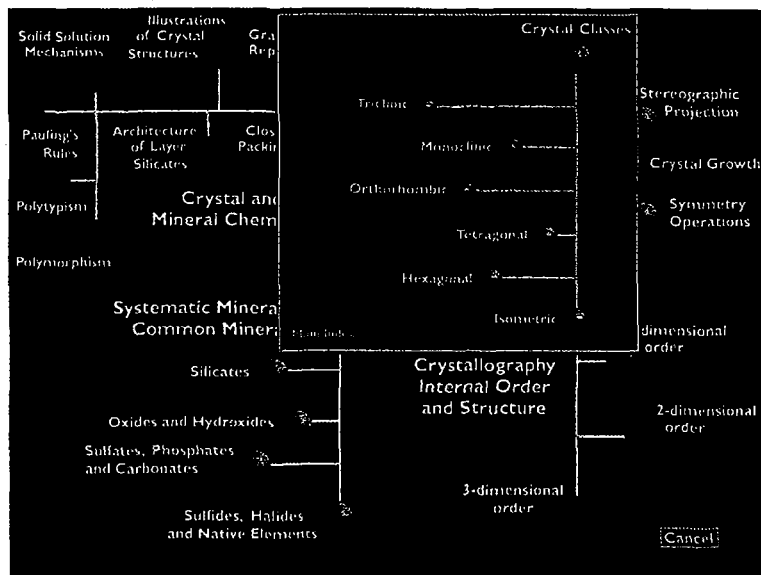
Carta de cores de interferência Representação gráfica das relações entre retardo, birrefringência e espessura do cristal: $\Delta = d(n^2 - n^1)$

Principais conteúdos no CD-ROM

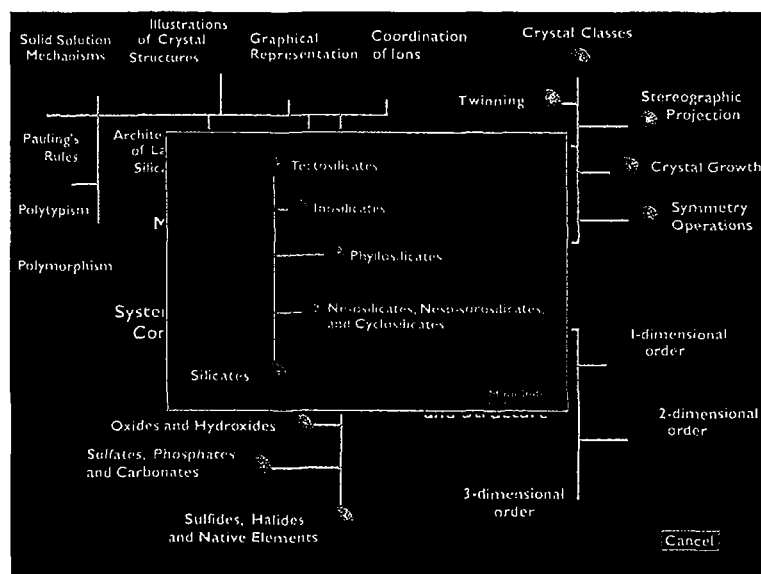
A primeira tela do menu ▶ seguida da primeira tela do conteúdo ▼ no Module I

Tela de Índice

A tela do menu principal mostrando as categorias de conteúdo dos quatro módulos ▶

As esferas coloridas podem ser clicadas com o mouse.

Tela de Índice

continuação

A tela do índice do Module II mostra uma tela mais detalhada do item "Crystal Classes". ▶

◀ A tela do índice do Module III mostra uma tela mais detalhada do item "3-dimensional order".

A tela do índice do Module IV mostra a subdivisão do item "Silicates". ▶

As esferas coloridas podem ser clicadas com o mouse.

VERSÃO 3.0

PC-Windows

INSTALAÇÃO

1. Insira o CD no drive de CD-ROM.
2. A instalação deve acontecer automaticamente. Se não, selecione Meu Computador, o drive do CD-ROM e o ícone Mineralogy Tutorials.
3. Siga as instruções.

REQUISITOS DE HARDWARE

1. Processador Pentium 500-Hz ou superior.
2. 128 MB de RAM (256 MB RAM recomendada)
3. Resolução 640x480 com 256 cores ou superior.
4. Drive de CD-ROM 8x ou superior.
5. Espaço livre no disco de 15 MB.

REQUISITOS DE SOFTWARE

1. Windows OS, Windows ME, 90, 2000 ou XP.
2. QuickTime 6 ou superior para Windows (QuickTime 6 está incluído no CD-ROM).

COMO EXECUTAR O TUTORIAL

1. Insira o CD no drive de CD-ROM.
2. A instalação deve acontecer automaticamente.
3. Se não, selecione Meu Computador, o drive de CD-ROM e o ícone Mineralogy Tutorials.

MAC

INSTALAÇÃO

1. Insira o CD no drive de CD-ROM.
2. A instalação se inicia automaticamente.

REQUISITOS DE HARDWARE

1. Modelo G3 ou superior.
2. 128 MB de RAM (256 MB RAM recomendada)
3. Resolução 640x480 com 256 cores ou superior
4. Drive de CD-ROM com velocidade 8x ou superior.
5. Espaço livre no disco de 15 MB.

REQUISITOS DE SOFTWARE

1. MAC OS X v. 10.2.8 ou superior.
2. QuickTime 6 ou superior (QuickTime 6 está incluído no CD-ROM).

COMO EXECUTAR O TUTORIAL

1. Insira o CD no drive de CD-ROM.
2. Clique duas vezes no ícone Mineralogy Tutorials, localizado no mesmo diretório do arquivo Read Me no CD-ROM.

TERMOS DE USO E ISENÇÃO DE GARANTIAS

Leia com atenção

O conteúdo deste CD está protegido por direitos autorais e está sendo licenciado a você somente para seu uso pessoal, a menos que tenha sido vendido para ser usado especificamente em rede. Você não pode transferir nem distribuir este conteúdo a outrem sob qualquer forma, incluindo via Internet. Exceto para uma cópia de segurança, você não pode copiar este material nem a documentação. Você não pode reengenherizar, desmontar, descompilar, modificar, adaptar, traduzir ou criar trabalhos derivados do material ou da documentação. Você pode ser acionado judicialmente por cópia ou transferência ilegal.

O conteúdo deste CD é fornecido como está, sem garantias. Os autores, os revendedores e a Bookman Editora não possuem qualquer representação, expressa ou implícita, referente ao conteúdo deste, sua qualidade, precisão, adequação para um objetivo específico ou comercialmente. Os autores, os revendedores e a Bookman Editora não tem qualquer responsabilidade relativa a perdas ou danos causados ou alegadamente causados pelo material, incluindo, mas não se limitando a, danos diretos, indiretos, incidentais ou decorrentes, perdas pessoais, lucros cessantes ou prejuízos resultantes de perda de dados, perda de serviço ou interrupção de negócio. Se a mídia estiver com defeito, você deve retorná-la para ser substituída.